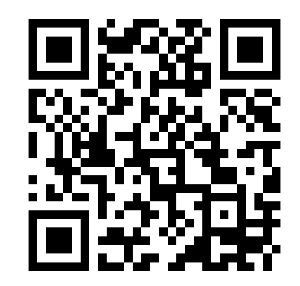
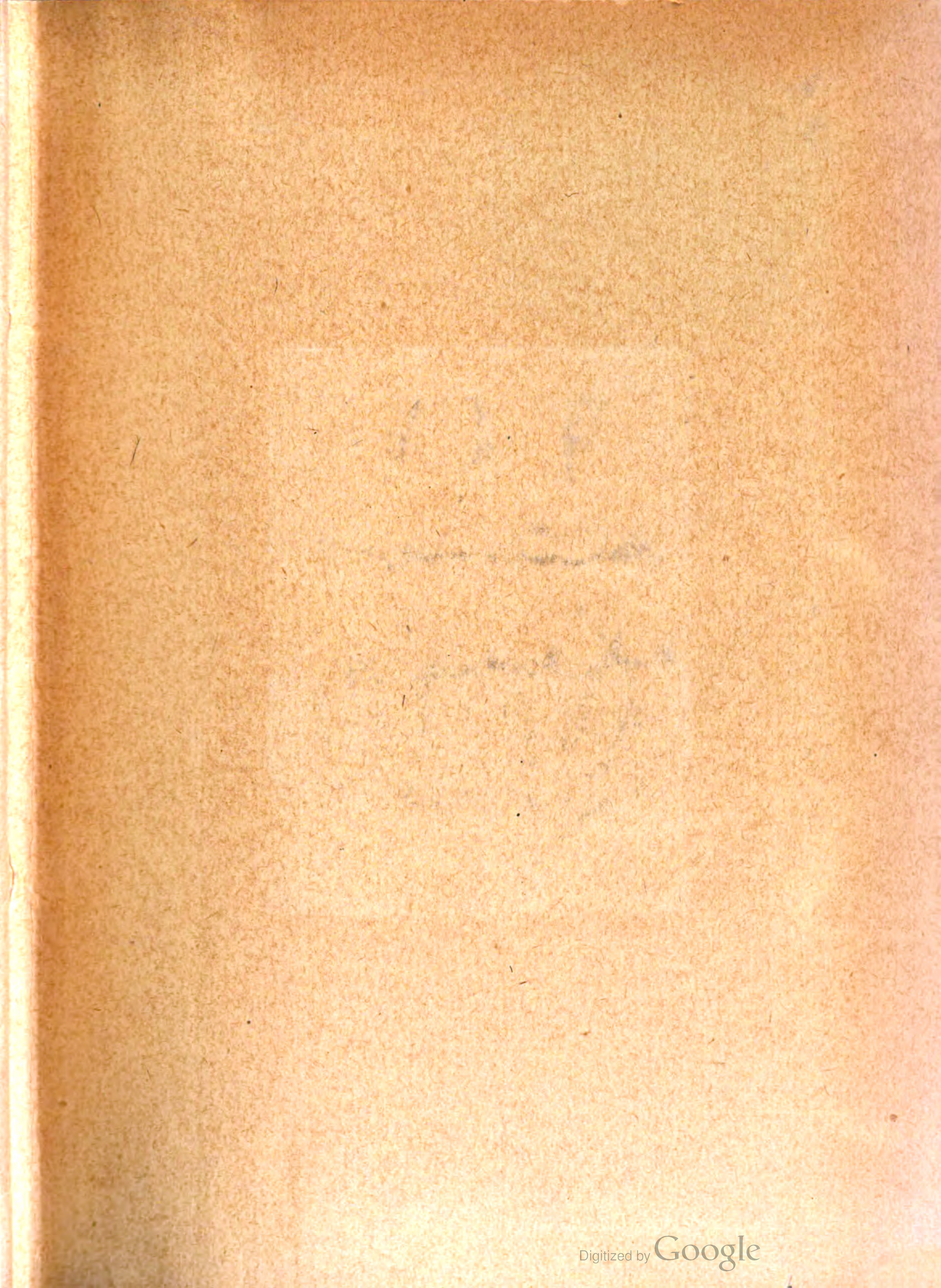



3 6105 002 131 840
Stanford University Libraries





ZEITSCHRIFT

für

Elektrochemie

und

angewandte physikalische Chemie.

Herausgegeben

von der

Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie

und geleitet von

Professor Dr. PAUL ASKENASY

in Karlsruhe (Baden).

28. Jahrgang 1922.

Verlag Chemie G. m. b. H. Leipzig.

Druck von Oscar Brandstetter in Leipzig.

Inhaltsverzeichnis

der

Originalarbeiten und aller übrigen Artikel mit Text.

A. Namenverzeichnis.

B. Sachverzeichnis.



Personalnachrichten.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE
UND ANGEWANDTE PHYSIKALISCHE CHEMIE.

Z. f. Elektroch. Bd. **28.** 1. Januar 1922. Nr. 1/2 (S. 1—64).

Mit dem 1. Januar 1922 wird die Zeitschrift für Elektrochemie, die bisher der Verlagsfirma Wilhelm Knapp in Halle a. S. und der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie gemeinsam gehörte, alleiniges Eigentum der Gesellschaft und erscheint im Verlage „Chemie" (Leipzig, Nürnberger Straße 48). Der Uebergang an diesen Verlag, in dem schon die von der Deutschen Chemischen Gesellschaft, dem Verein Deutscher Chemiker und dem Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands herausgegebenen Zeitschriften erscheinen, war aus wirtschaftlichen Gründen eine Notwendigkeit.

Seitdem am 15. April 1894 das erste Heft unserer Zeitschrift erschien, also seit mehr als 27 Jahren, hat der Knappsche Verlag sich in hingebender und zielbewußter Arbeit um die Entwicklung und Hebung der Zeitschrift mit großem Erfolge bemüht. Bei dem lebhaften und verständnisvollen Interesse und dem bereitwilligen Entgegenkommen, welches die in der Zeitschrift verfolgten wissenschaftlichen Ziele bei den den Verlag leitenden Männern immer gefunden haben, war das Zusammenarbeiten der Deutschen Bunsen-Gesellschaft mit dem Verlage Wilhelm Knapp durchaus von gegenseitigem Vertrauen getragen, konnte das gemeinsame literarische Unternehmen zu einer angesehenen Zeitschrift emporblühen.

Wenn jetzt unter dem Zwange der veränderten wirtschaftlichen Verhältnisse die Bunsen-Gesellschaft sich entschließen mußte, mit der Zeitschrift für Elektrochemie vom Verlage Wilhelm Knapp zu scheiden, so kann sie dies nicht tun, ohne diesem Verlage herzlichsten, aufrichtigsten Dank auszusprechen für die großen und bleibenden Verdienste, die er sich um die Hebung und Verbreitung der Zeitschrift für Elektrochemie erworben hat. Insbesondere gilt dieser Dank den Leitern der Firma; er richtet sich an ihren derzeitigen Chef, Herrn Dr. Hans Knapp, und mit gleicher Anerkennung gedenkt die Bunsen-Gesellschaft seines verstorbenen Vaters Wilhelm Knapp und seines verstorbenen Bruders Karl Knapp. Die angenehmen, freundschaftlichen Beziehungen, welche von Anbeginn der gemeinsamen Arbeit bis zuletzt zwischen ihr und den Leitern des Knappschen Verlages bestanden haben, die wertvolle Förderung, welche diese Männer den wissenschaftlichen Bestrebungen der Deutschen Bunsen-Gesellschaft gewährt haben, werden ihnen unvergessen bleiben.

Die Mitarbeiter und die Leser der Zeitschrift bitten wir, das freundliche Vertrauen, das sie dem bisherigen Verlage entgegengebracht haben, auf den neuen Verlag, den Verlag „Chemie", zu übertragen.

**Der Vorstand
der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte
physikalische Chemie.**



XXVI. Hauptversammlung
der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie, e. V.,
vom 14.—16. September 1921 in Jena.

Vorträge.

Herr Prof. Dr. H. von Euler-Stockholm:

ÜBER IONENGLEICHGEWICHT AN METALLOBERFLÄCHEN.

Anläßlich einer Untersuchung über den zeitlichen Verlauf eines chemischen Vorgangs an Metalloberflächen wurde es notwendig, das Ionengleichgewicht an solchen Oberflächen näher kennenzulernen. Ich möchte die in dieser Hinsicht bereits gewonnenen Ergebnisse kurz mitteilen, da sie zu dem diesjährigen Verhandlungsthema mehrfach in Beziehung stehen.

Zuerst wurde als einfacher Fall das System Silber-Silbernitratlösung gewählt. Das Ziel war, die Konzentrationsänderungen möglichst exakt zu messen, welche in einer verdünnten Silbernitratlösung unter dem Einfluß einer Silberoberfläche von bekannten Dimensionen eintreten.

Da der gesuchte Effekt kleiner angenommen wurde, als er sich dann herausstellte, wurde mit möglichst großer Oberfläche gearbeitet und deswegen das Metall in Pulverform verwendet. Das Silberpulver wurde auf chemischem Wege dargestellt und so behandelt, daß nach Sieben eine einigermaßen gleichartige Korngröße erreicht wurde. Der Korndurchmesser betrug bei verschiedenen Präparaten 0,8—0,6 μ, die Oberfläche für 1 g betrug demgemäß bei verschiedenen Präparaten rund 1 qm.

Bei den Versuchen mit Herrn Hedelius kamen 0,01—0,004 n. $AgNO_3$-Lösungen zur Anwendung, und es zeigte sich bald, daß die Konzentrationsänderungen, die nach Kontakt mit dem Silberpulver eintraten, mit hinreichender Genauigkeit festgestellt werden konnten. Die Versuche sind im Arkiv f. Kemi der schwedischen Akademie der Wissenschaften publiziert[1]); ich gebe hier nur auszugsweise einige Zahlen an, aus welchen Sie sehen, um welche Größen es sich hier handelt.

Tabelle 1.

Präparat F.

Versuch Nr.	Konz. $AgNO_3$	Sorbens g	Zeit Std.	KSCN verbr. vor Sorption	KSCN verbr. nach Sorption	Ag sorbiert %	Mittel
1	0 0098	1	2	9,73	9,00	7.5	7,5
2	0.0098	2	2	9 73	8,12	16.5	15,6
3	0,0098	2	2	9,73	8,30	14,7	
Präparat G.							
18	0,00656	1	2	6,48	5,50	15,1	15,0
19	0,00656	1	2	6,48	5 52	14,9	
20	0,00746	1	2	2 43	1,90	21,8	23,4
21	0,00746	1	2	2,43	1,82	25,1	

Die Hauptschwierigkeit bestand in einer einigermaßen sicheren Ermittlung der Silberoberfläche. Der mittlere Durchmesser war durch zahlreiche mikroskopische Messungen gewonnen worden. Indessen ist jedem, der solche mikroskopischen Beobachtungen an Metallpulvern ausgeführt hat, die sehr unregelmäßige Form der Körner bekannt, und die Gesamtoberfläche für 1 g Metall konnte daher nur als eine Schätzung angesehen werden. Wir rechneten mit einem mittleren Fehler von 50%. Die Menge des an 1 qcm sorbierten Silbers nimmt mit steigender

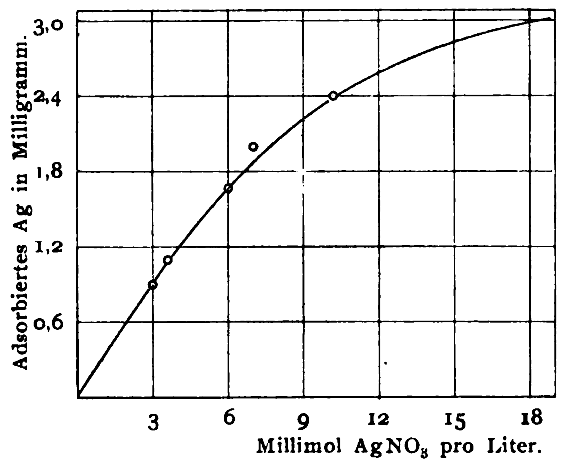


Fig. 1. Goldpulver.

Konzentration der Silbernitratlösungen bis zu einer gewissen Grenze zu.

Für Ag wurde als Maximalwert der Sorption[2]) ermittelt:

0,35 Milli-Ion für 1 qm.

Außerdem wurden noch aus besonderen Gründen Kaliumchloridlösungen in Berührung mit Silber untersucht. Auch hier ergab sich eine regelmäßige Abnahme des Chlorions in der Lösung, und zwar

0,5 Milli-Ion für 1 qm.

Die Lösungen blieben streng neutral, es wurden also ebensoviel Nitrationen wie Silberionen und ebenso viele Kaliumionen als Chlorionen sorbiert.

Bei der Wiederaufnahme der Versuche ging ich mit Herrn Zimmerlund zum System Goldpulver-Silbernitratlösung über. Ein edles Metall wurde auch diesmal gewählt, um den Einfluß von Oxyden an der Oberfläche auszuschließen, und speziell beim Gold hofften wir eine regel-

mäßigere Kornform zu erzielen. Nachdem sich zur Herstellung der gewünschten Präparate die elektrische Zerstäubungsmethode nicht bewährt hatte, kam wiederum eine chemische Reduktionsmethode zur Anwendung, deren Einzelheiten ich hier übergehe. Ich zeige Ihnen vielmehr gleich die Kurve, welche die Sorption des Silbernitrats an Goldpulver aus verschieden konzentrierten Lösungen angibt (Fig. 1).

Ein entschiedener Fortschritt wurde nun dadurch erzielt, daß statt des Metallpulvers Blattgold als Sorbens verwendet wurde. Dasselbe hatte zwar nicht den gleichen Grad der Reinheit wie unser Goldpulver — es enthielt nämlich nur 90,8 % reines Gold und 8,5 % Silber neben kleineren Mengen Blei —, die Verunreinigungen konnten aber bei unseren Versuchen kaum gestört haben. Die als eben angenommene Oberfläche wurde auf etwa 2 % genau gemessen. Bei den meisten Versuchen waren rund 2500 qcm in Berührung mit 10 ccm Lösung.

Die folgende kleine Tabelle 2 zeigt den Einfluß der Größe der sorbierenden Oberfläche:

Tabelle 2.

Lösungsvolumen: 10 ccm. — Konzentration: 0,0102 n. $AgNO_3$.

Oberfläche (O) qm	Sorbiert Ag (A) mg	$K = \frac{A}{O}$
0,1274	0,88 ± 0,05	6,9 ± 0,4
0,1911	1,33 ± 0,05	7,2 ± 0,4
0,2548	1,81 ± 0,05	7,1 ± 0,4
	Mittel	7,1 ± 0,4

Die sorbierte Menge ist — wie der Quotient K (in der letzten Spalte) zeigt — der Größe der Oberfläche proportional. (Das Verhältnis von sorbierter zu nicht sorbierter Menge für 1 qm nimmt ein wenig ab.)

Bei gegebener Größe der sorbierenden Oberfläche ist die totale Sorption (in gewissen Grenzen) unabhängig von der angewandten Flüssigkeitsmenge.

Tabelle 3.

Konzentration: 0,01 n. $AgNO_3$.
Sorbierende Fläche: 2548 qcm.

Lösungsvolumen	10	15	20
Sorbiert Ag in Milligramm	1,8 ± 0,1	1,9 ± 0,15	2,0 ± 0,2

Den Einfluß der $AgNO_3$-Konzentration zeigt die Fig. 2.

Mit Blattgold wurden die gleichen Sorptionsversuche angestellt wie mit Goldpulver und mit Silberpulver.

Tabelle 4.

Lösungsvolumen: 10 ccm.
Sorbierende Fläche: 2548 qcm.

Normalität $AgNO_3 \cdot 10^3$	Milligramm Ag in 10 ccm	Sorbiert Milligramm Ag für 2548 qcm	Sorbiert Milligramm Ag für 1 qm
3,00	3,3	0,5 ± 0,1	2,0 ± 0,4
3,43	3,7	0,6 ± 0,1	2,4 ± 0,4
5,96	6,4	1,1 ± 0,1	4,1 ± 0,4
6,97	7,5	1,3 ± 0,1	5,2 ± 0,4
10,20	11,0	1,8 ± 0,1	7,2 ± 0,4
15,00	16,2	2,3 ± 0,12	9,2 ± 0,5
50,25	54,2	3,2 ± 0,2	12,5 ± 0,8

Um möglichst genau feststellen zu können, daß das Anion in Mengen sorbiert wird, welche

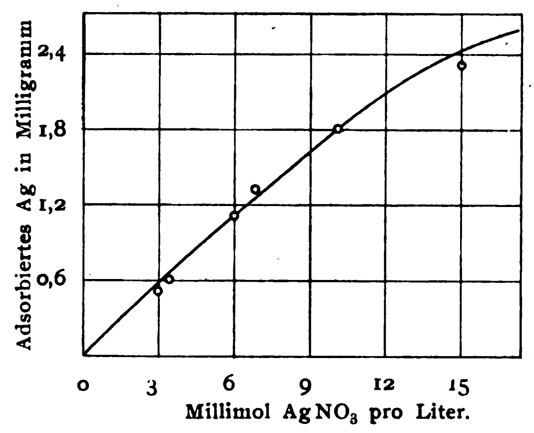


Fig. 2. Blattgold.

mit dem Kation äquivalent sind, haben wir eine Versuchsreihe mit Silbersulfat ausgeführt und haben die Konzentrationsänderung des Sulfations gewichtsanalytisch verfolgt. Einige Belegzahlen findet man in folgender Tabelle 5.

Im Anschluß an die Versuche von **Hedelius** über die Sorption von KCl an Silber wurden nun entsprechende Versuche mit Gold als Sorbens ausgeführt, und zwar wurde hier ebenfalls Blattgold verwendet, so daß nunmehr eine genauere Bestimmung der Oberfläche vorliegt.

Tabelle 5.

Lösungsvolumen: 10 ccm. — Oberfläche des Goldes: 2548 qcm.

Vor der Sorption: Normalität 10^3	Vor der Sorption: Ag mg	Ag sorbiert in Milligramm: für 2548 qcm	Ag sorbiert in Milligramm: für 1 qm	Vor der Sorption SO_4 mg	SO_4 sorbiert in Milligramm: für 2548 qcm	SO_4 sorbiert in Milligramm: für 1 qm	Sorbierte Milligramm-Aequivalente für 1 qm: I Ag	Sorbierte Milligramm-Aequivalente für 1 qm: II SO_4	$\frac{I}{II}$
8,18	8,9	1,7 ± 0,1	6,8 ± 0,4	3,93	0,9 ± 0,1	3,53 ± 0,4	0,063 ± 0,004	0,074 ± 0,008	0,86
4,02	4,3	0,7 ± 0,1	2,8 ± 0,4	1,93	0,3 ± 0,1	1,18 ± 0,4	0,026 ± 0,004	0,025 ± 0,008	1,05

1*

Die Resultate[8]) werden aus der Fig. 3 ersichtlich.

In neuerer Zeit haben wir auch das Quecksilber in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen, welches ja dadurch besonderes Interesse verdient, daß an diesem Metall bereits zahlreiche elektrochemische Versuche (Potentialmessungen) vorliegen, unter welchen aus neuerer Zeit besonders diejenigen von Krüger erwähnt seien, und ferner dadurch, daß der qualitative Nachweis von Konzentrationsänderungen von Palmaer[4]) ausgeführt worden ist.

Der Fortschritt gegenüber den Palmaerschen Versuchen besteht darin, daß

1. die Größe der in Wirksamkeit tretenden Metalloberfläche (photographisch) gemessen wurde,

2. eine quantitative Methode zur Bestimmung von Hg-Ionen bzw. Hg-Salz angewandt wurde,

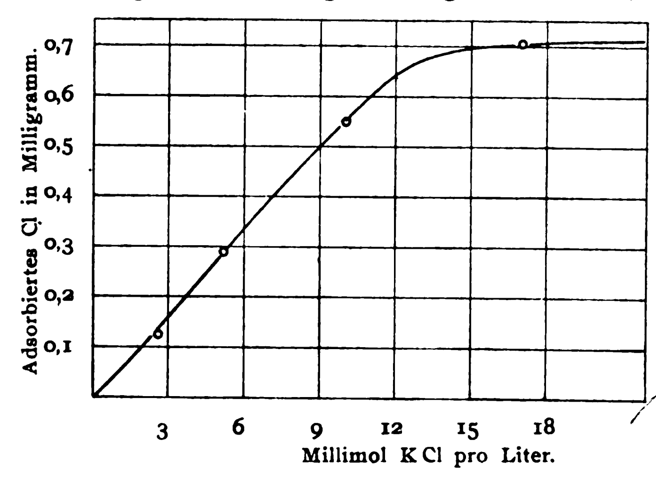


Fig. 3. Blattgold.

welche die Messung äußerst kleiner Konzentrationen (auf enzym-chemischem Wege) gestattete.

Der angewandte Apparat war im wesentlichen eine Tropfelektrode, deren Spitze besonders sorgfältig hergestellt war, so daß eine gleichmäßige Form der Tropfen erreicht wurde.

Bei Zimmerlunds Vorversuchen wurde je mit etwa 2000 Tropfen gearbeitet von einer Gesamtoberfläche von rund 100 qcm. Das Volumen der Kalomellösung betrug im Mittel 50 ccm. Der Sorptionseffekt ist demgemäß viel kleiner als beim Silber, und wir haben uns zunächst auf die genannte Tropfenzahl beschränkt, da durch diese schon rund 40 % der HgCl-Menge von der oberen Schicht des Apparates in die untere transportiert wurde.

In dreiviertelgesättigter Kalomellösung wurde als Sorption gefunden:

0,004 mg-Ionen Hg für 1 qm.

Die Abhängigkeit der Sorption von der ursprünglichen Konzentration der Lösung soll nun für Quecksilber mit der gleichen Genauigkeit festgestellt werden wie für Silber, um den Anschluß an die Nernstsche Theorie und an die Krügerschen Ergebnisse über Ladungskapazität zu gewinnen.

Daß an ein edles Metall, wie Ag oder Au, aus der angrenzenden gleichionigen Lösung Ionen abgegeben werden, wird bekanntlich von der Nernstschen Theorie der Potentialdifferenzen an Elektroden gefordert; auch hat sich die leitende Idee dieser Theorie bei der Behandlung der besonderen Erscheinungen an Quecksilberoberflächen (Tropfelektroden) ausgezeichnet bewährt.

Daß tatsächlich eine von Hg durchtropfte Kalomellösung an Hg-Ionen verarmt, und daß die sorbierte Quecksilbersalzmenge nach Verkleinerung der Metalloberfläche wieder in die angrenzende Lösung eintritt, ist im Nernstschen Institut durch elektrometrische Messungen von Palmaer gezeigt worden, welcher später Konzentrationsdifferenzen an einer der Tropfelektrode ähnlichen Anordnung qualitativ kolorimetrisch nachweisen konnte[4]).

Etwas Quantitatives ist aber über die Menge der an Metalloberflächen aus gleichionigen Lösungen sorbierten Ionen meines Wissens nicht bekanntgeworden. Wir haben es für nicht unwichtig gehalten, diese Lücke auszufüllen, da dadurch auch weitere Kenntnisse über die Natur elektrolytischer Doppelschichten gewonnen werden.

Die beschränkte Zeit verbietet hier eine eingehendere Diskussion der erhaltenen Resultate, und ich muß mich darauf beschränken, einige Gesichtspunkte anzugeben, unter welchen die beschriebenen Versuche weitergeführt werden.

Halten wir uns zunächst an die Idee einer einatomigen Doppelschicht, wie man sie in der Literatur noch in der Regel dargestellt findet, also eines Kondensators, bestehend aus zwei geladenen Atomschichten, so ist — beispielsweise im System Silber-Silbernitrat — die nächstliegende Vorstellung die, daß die elektrolytischen Ionen in die Oberfläche des Metalls aufgenommen werden, in welchem also eine Anzahl Atome (dehydratisiert) in der obersten Schicht ihre positive Ladung tragen bzw. je ein Elektron verloren haben[5]). Dieser positiven Schicht gegenüber befinden sich — etwa im molekularen Abstand — die entsprechende Anzahl Anionen.

Nach dieser Vorstellung muß eine endliche Begrenzung durch die endlichen Dimensionen der Ionen bzw. Atome auftreten. Nehmen wir für die Ag-Ionen nach R. Lorentz[6]) den Durchmesser $2{,}8 \cdot 10^{-8}$ cm an, so wäre die größtmögliche Anzahl Ionen in einer Schicht $1{,}3 \cdot 10^{15}$ für 1 qcm. Vegard[7]) berechnet den Durchmesser des Silberatoms aus der Gitterkonstante zu $4{,}06 \cdot 10^{-8}$ cm. Aber würden wir als unteren



Grenzwert selbst $2 \cdot 10^{-8}$ annehmen, so wäre auf dem Quadratzentimeter immerhin nur Raum für $2,4 \cdot 10^{15}$ Atome. Zu ähnlichen Zahlen kommt man für einatomige Anionen nach den von Fajans[8]) und seinen Mitarbeitern, besonders K. F. Herzfeld, angegebenen Dimensionen.

Dagegen berechnet sich aus unseren analytischen Resultaten eine maximale Sorption von $6 \cdot 10^{15}$ Ionen für 1 qcm, falls wir die ganze sorbierte Silbermenge in einer Schicht unterbringen wollen. Der maximale Effekt würde also mindestens drei- bis viermal größer sein, als nach unseren gegenwärtigen Kenntnissen über atomare Durchmesser zulässig wäre.

Wenn es bei unseren früheren Versuchen mit Ag-Pulver und unseren neueren mit Goldpulver immerhin möglich war, daß die Oberfläche des angewandten Metalls die Schätzung erheblich übertraf, so ist bei den Goldblättern die Oberfläche auf etwa 4 % genau bestimmt, die obere Fehlergrenze ist 10 %. Es bliebe dann nur noch die Möglichkeit, daß die Oberfläche der Goldblätter nicht eben war, wofür aber mikroskopische Beobachtungen keine Anhaltspunkte lieferten. Jedenfalls werden die Versuche mit polierten Oberflächen wiederholt. Nun wollen wir einerseits die Beziehungen nicht außer acht lassen, welche zwischen der maximalen Ladungskapazität einer solchen Doppelschicht und der Atomzahl der Flächeneinheit bestehen kann. Andererseits kann aber gleich gesagt werden, daß die Annahme einer einzigen Schicht von Ladungen auf der vollkommen leitend gedachten Metalloberfläche nicht zwingend ist.

Was die Anionen betrifft, so wird man — worauf ich gleich zurückkomme — überhaupt von der Annahme einer einzigen Schicht abgehen müssen.

Sehr wertvolle Aufklärungen über die Doppelschicht an Quecksilberelektroden verdankt man Krüger[9]), welcher durch ein eingehendes Studium der Polarisationskapazität feststellte, unter welchen Umständen beim Maximum der Oberflächenspannung des Quecksilbers die Potentialdifferenz wirklich verschwindet, wie dies von Helmholtz angenommen wurde. Man könnte nun unter Zugrundelegung der Lippmannschen Formel versuchen, zu welchen Kapazitätswerten man gelangt, wenn man, wie dies gewöhnlich geschieht, die Annahme macht, daß die beiden Belegungen der Doppelschicht sich im molekularen Abstand — etwa $5 \cdot 10^{-8}$ cm — befinden und die sorbierten Salzmengen als Ionenbelegungen für die Flächeneinheit einsetzt. Unsere Versuche an Quecksilber sind noch nicht so zahlreich, daß ich hier auf die Berechnung der Doppelschichtkapazität eingehen könnte, aber ich kann wohl sagen, daß sich im allgemeinen unwahrscheinlich hohe Kapazitätswerte ergaben, wenn wir annahmen, daß die gesamte sorbierte Salzmenge zur Bildung einer Doppelschicht verbraucht wird.

Bemerkenswerte Untersuchungen über den Bau der Doppelschicht enthalten die Arbeiten von Chapman[10]) und Herzfeld[11]). Beide Autoren kommen zum Ergebnis, daß an der Oberfläche des Metalls diejenige Konzentration herrschen muß, welche dem Lösungsdruck des Metalls entspricht, und beide rechnen unter Zugrundelegung der Nernstschen Doppelschichttheorie mit der Potentialdifferenz zwischen der Metalloberfläche und einem in großem Abstand davon gelegenen Punkt im Innern der Lösung. Wir haben demgemäß einen Konzentrationsgradienten der maßgebenden Metallionen von der Grenzfläche der Lösung bis zu einem nicht näher bestimmten Punkt im Innern, von dem ab sich das Potential mit zunehmendem Abstand von der Metalloberfläche nicht mehr ändert.

Betrachten wir also das System $Ag^{\cdot}$-$AgNO_3$-Lösung, so wird sich in der Grenzfläche der Lösung die Ag-Konzentration von rund 10^{-14} dadurch eingestellt haben, daß die überschüssigen Ag-Ionen an das Metall abgegeben wurden, welches die entsprechende positive Ladung empfangen hat. Von dieser Schicht an wächst nun die Ag-Konzentration bis ins Innere der Lösung, ob stetig oder unter Ueberschreitung eines Maximums, läßt sich noch nicht sagen, und in diesem Gebiet verteilen sich die Anionen (Nitrationen), welche den an das Metall abgegebenen Ag-Ionen entsprechen.

Krüger[12]) hat 1904 versucht, die Helmholtzsche und die Warburgsche[13]) Theorie der Oberflächenspannung an Quecksilberelektroden dadurch zu vereinigen, daß er die Adsorption von Quecksilbersalz an die Metalloberfläche annahm. Er hat darauf hingewiesen, daß an der dem Metall anhaftenden Schicht, welche unter dem Einfluß von Oberflächenkräften steht, dem Salz eine andere Löslichkeit zukommt, und daß es also nach einem gewissen Verteilungskoeffizienten an der Grenzflächenschicht angereichert wird. Gegen diesen Erklärungsversuch für eine Salzadsorption kann allerdings geltend gemacht werden, daß bei den Salzen eine solche Verteilung zwischen Oberfläche und Innerem der Lösung zwar oft eintritt und auch unter Berücksichtigung des Oberflächendrucks erwartet werden kann, aber in der Regel im entgegengesetzten Sinne („negative Adsorption" von Salzen). Von einer Adsorption von Salz in diesem Sinne möchte ich also bei den erwähnten Versuchen nicht sprechen. Dagegen muß betont werden, daß die Erhöhung der Salzkonzentration — also der hier besprochene Effekt — in einem Gebiet erfolgt, in welchem ein Ueberschuß von negativen Ionen herrscht. Vielleicht kann man in Anlehnung an neuere Vorstellungen von Ghosh und Bjerrum[14]) über den Zustand von gelösten Salzen an-

nehmen, daß die Salze in diesem Gebiet, welches unter dem Einfluß einer Potentialdifferenz steht, senkrecht zur Metalloberfläche polar orientiert sind, und daß der Ueberschuß der negativen Ladungen (der Nitrationen) eine Anziehung auf die positiven Ladungen im Innern der Lösung und damit eine Erhöhung der Salzkonzentration hervorruft. Jedenfalls wäre zu prüfen, ob nicht allgemein im Gebiet freier Ladungen bzw. von Potentialdifferenzen eine Erhöhung von Neutralsalzkonzentrationen eintritt.

Die Annahme, daß eine kontinuierliche Konzentrationsänderung der Silberionen von Innern der Silbernitratlösung bis zur Grenzschicht besteht, wird auch durch die elektrokinetischen Erscheinungen gefordert. Wie schon von Smoluchowski[15]) angenommen hat, befindet sich bei den elektrokinetischen Erscheinungen nur ein Teil der Ladungen der Doppelschicht bzw. des Potentialabfalls im Bereich der bewegten Flüssigkeit. Handelt es sich also etwa um eine Silbernitratlösung, welche durch ein Silberrohr gepreßt wird, oder um Silberpulver, welches in Silbernitratlösung fällt, so werden die Ladungen der Nernstschen Doppelschicht im wesentlichen nicht getrennt. Dem entsprechen auch die verhältnismäßig kleinen beobachteten Potentialdifferenzen. Auch für diese Erscheinungen kommt die von uns gemessene Sorption des Salzes an der Grenzschicht in Betracht.

Das sorbierte Salz liegt in der Schicht, welche beim Abgießen der Lösung vom Metall nicht getrennt wird. Wird das Innere der Lösung durch Druck gegen diese Grenzschicht bewegt, so werden zwei verschieden konzentrierte Lösungen aneinander vorbeigeführt, was eine Potentialdifferenz zur Folge hat. Man wird dieselbe im Anschluß an Freundlich und Rona die elektrokinetische Potentialdifferenz im Gegensatz zu der Nernstschen nennen. Die Verhältnisse sind für Fälle wie Glas-Salzlösung von Haber und Klemensiewicz[16]) und neuerdings von Freundlich und Rona[17]) eingehend studiert worden. Für Systeme Metall-Metallsalzlösungen wollen wir versuchen, unsere Sorptionsmessungen zur Berechnung der Strömungsströme anzuwenden.

Es liegt nahe, zu fragen, ob die gemessene Erscheinung nicht an einem Metall mit positivem Lösungsdruck gemessen worden ist. Hier wird natürlich die Deutung der gemessenen Konzentrationsänderungen außerordentlich erschwert, da hier die Bildung von Oxyden und Hydraten, welche in Lösung gehen, störend einwirkt. Ich will Ihnen deswegen hierüber heute noch keine Angaben machen, um nicht diejenigen Zahlen, welche ich Ihnen mit Sicherheit als primäre Konzentrationsänderungen durch Sorption mitteilen konnte, mit weniger leicht reproduzierbaren und weniger definierten zu vermischen.

---

1) Euler und Hedelius, Sv. Vet. Akad. Arkiv f. Kemi **7**, Nr. 31 (1920). — 2) Solange der in Rede stehende Vorgang nicht vollkommen aufgeklärt ist, bezeichnen wir die gefundene Erhöhung der Salzkonzentration an der Metalloberfläche als Sorption, wodurch über die Ursache des Vorgangs nichts ausgesagt wird. — 3) Ueber Versuchszahlen und Methodik siehe Euler und Zimmerlund, Sv. Vet. Akad. Arkiv f. Kemi **8**, 14 (1921). — 4) Palmaer, Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 265 (1898), und **28**, 257 (1899) Siehe auch die Dissertation von E. Amelung aus dem Nernstschen Institut „Ueber anodische Polarisation an Bleielektroden und Methode zur Bestimmung der Potentialdifferenz Metall-Elektrolyt." Göttingen 1902. — 5) Prinzipiell wäre wohl auch gegen die Auffassung nichts einzuwenden, daß an der Metalloberfläche eine Anzahl elektrolytischer, also hydratisierter Ionen haftet, wenn nur zwischen dieser Schicht und dem Innern des Metalls keine Potentialdifferenz mehr existiert und vollkommene Leitung angenommen wird. — 6) R. Lorentz, Zeitschr. f. anorg. Chemie **73**, 252 (1910). — 7) Vegard, Phil. Mag (6) **31**, 83 (1916); **32**, 65 (1916). — 8) Fajans und Grimm, Zeitschr. f. Physik **2**, 299 (1920); Fajans und Herzfeld, ebenda 309 (1920); siehe auch Born, ebenda **1**, 45 (1920). — 9) Krüger und Krumreich, Z. f. Elektroch. **19**, 617 (1913). — 10) Chapman, Phil. Mag. **25**, 475 (1913). — 11) Herzfeld, Physik. Zeitschr. **21**, 28 u 61 (1920). — 12) Krüger, Göttinger Nachrichten **11**, 23 (1904). — 13) Warburg, Wied. Ann. **38**, 321 (1889); **41**, 1 (1890). — 14) Bjerrum, Z. f. Elektroch. **24**, 321 (1918). — 15) von Smoluchowski, siehe Graetz, Handbuch der Elektrizität, Bd. 2, 361 (1913). — 16) Haber und Klemensiewicz, Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 385 (1909). — 17) Freundlich und Rona, Sitz.-Ber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. **1920**, 397.

Herr Prof. Dr. A. Eucken-Breslau:

ÜBER DIE THEORIE DER ADSORPTIONSVORGÄNGE.

1. Das gemeinsame Merkmal sämtlicher (positiver) Adsorptionserscheinungen besteht darin, daß eine gasförmige oder gelöste Substanz A an der Oberfläche einer im allgemeinen festen Substanz B festgehalten wird. Diese Verkettung kann nur als eine Folge einer zwischen der Substanz A und B herrschenden Anziehungskraft gedeutet werden.

Ein näheres theoretisches Studium der Adsorptionserscheinungen bietet daher einen verhältnismäßig unmittelbaren Weg, die Kraftwirkungen zwischen verschiedenartigen Molekeln zu verfolgen und ist geeignet, unsere Kenntnisse über die molekularen und atomaren Kräfte in erwünschter Weise zu erweitern. Das Ziel einer Theorie der Adsorptionsvorgänge besteht daher darin, aus den beobachtbaren Vorgängen die Eigenschaften der Adsorptionskraf herzuleiten.



Wie aus den Ausführungen meines Vorredners[1]) hervorgeht, sind nun bisher die unter dem Namen Adsorption zusammengefaßten Erscheinungen zweifellos recht verschiedenartig und nicht ohne weiteres miteinander vergleichbar. Es folgt hieraus, daß die bei den einzelnen Adsorptionsvorgängen wirksamen Kräfte keineswegs in allen Fällen gleichartig sind. Um zu greifbaren Ergebnissen zu gelangen, ist es daher erforderlich, diejenigen Adsorptionsvorgänge, die sich durch die gleichen Merkmale auszeichnen, zusammenzufassen und zunächst für sich zu behandeln.

Einen typischen, gut untersuchten Spezialfall stellt die Adsorption von Gasen an Holzkohle und ähnlichen Substanzen, z. B. Glas und Glimmer, dar. Eigentümlich für diese Art der Adsorption ist, daß an der Kohle Edelgase etwa ebenso stark festgehalten werden wie mehratomige Gase vom gleichen Siedepunkt. Z. B. wird Argon in ähnlicher Weise adsorbiert wie Stickstoff und Sauerstoff unter gleichen Verhältnissen.

Da das Argon im allgemeinen keine chemischen Kräfte im gewöhnlichen Sinne betätigt, muß man offenbar der Adsorptionskraft zwischen der Kohle und den Argonatomen einen physikalischen Ursprung zuschreiben, ebenso wie man die Kohäsion der Argonatome im festen und flüssigen Zustand als eine physikalische Kraft anzusehen pflegt. Allerdings haben ja gerade die neuen Theorien der Atomkräfte gezeigt, daß es keineswegs immer zweckmäßig ist, eine allzu scharfe Scheidung zwischen physikalischen und chemischen Atomkräften zu machen; wie das Verhalten der Edelgase zeigt, dürfte man immerhin bei der Adsorption durch Holzkohle berechtigt sein, den nichtchemischen Charakter als ein besonders hervortretendes Merkmal anzusehen und hier von einer „physikalischen" Adsorption zu sprechen.

Für diese physikalischen Adsorptionsvorgänge charakteristisch ist, daß bei jeder Temperatur ein bestimmtes Gleichgewicht existiert zwischen der von der Oberflächeneinheit adsorbierten Menge und der Konzentration der adsorbierten Substanz im Gasraum, und daß dieses Gleichgewicht sich verhältnismäßig rasch von beiden Seiten reversibel einzustellen pflegt.

Völlig abweichend verhält sich indessen Platin. Eine ganze Anzahl Gase werden hier überhaupt nicht oder nur sehr wenig adsorbiert, andere werden festgehalten, doch sind die Erscheinungen großenteils anders geartet als bei der „physikalischen" Adsorption. Falls man hier überhaupt von einem Gleichgewicht sprechen kann, so ist dasselbe häufig nur von einer Seite aus zu erreichen, d. h. es fehlt das Kennzeichen der Reversibilität. Diese und manche sonstigen Anzeichen sprechen dafür, daß bei dieser Art der Adsorption die gewöhnlichen chemischen Valenzkräfte die Hauptrolle spielen. Uebrigens dürften auch die Adsorptionsvorgänge in Lösungen häufig vorwiegend, wenn auch keineswegs ausschließlich, durch chemische Kräfte bedingt sein.

Im folgenden möge auf die Adsorption physikalischen Charakters näher eingegangen werden, da allein für diese ein zur Ableitung quantitativer theoretischer Schlußfolgerungen ausreichendes Versuchsmaterial vorhanden ist. Die bisher für chemische Adsorptionsvorgänge vorliegenden Versuchsergebnisse sind, obgleich von größtem Interesse, so doch vorläufig höchstens zu qualitativen Schlüssen geeignet und mögen daher nur kurz berührt werden.

2. Eine typische Kurvenschar für das Adsorptionsgleichgewicht bei konstanter Temperatur, die sog. Adsorptionsisothermen, die die adsorbierte Gasmenge als Funktion des Druckes oder der Konzentration im Gasraum darstellen, gibt Fig. 82 der Z. f. Elektroch. **26**, 371 (1920), wieder. Charakteristisch ist, daß die Kurven für kleine Werte der Variablen linear verlaufen; bei höheren Werten biegen sie um und scheinen einem Grenzwert zuzustreben, der bei höheren Temperaturen allerdings relativ spät erreicht wird. Ob dieser Grenzwert für sämtliche Temperaturen der gleiche ist, lassen die bisher vorliegenden Versuche nicht mit Sicherheit erkennen, in einigen Fällen steht die Annahme eines konstanten Grenzwertes wenigstens nicht im Widerspruch zu den Beobachtungen.

Die von Langmuir[2]) für die Adsorption der von ihm untersuchten Gase an Glimmer und Glas erhaltenen Isothermen tragen durchaus den gleichen Charakter wie die Isothermen an Holzkohle; nur gelangt man hier bereits bei geringeren Drucken in die unmittelbare Nähe des Grenzwertes als bei der Kohle.

Während man bei den Versuchen mit Kohle nichts Bestimmtes über die Größe und Beschaffenheit der wirksamen Oberfläche sagen kann, da die Holzkohle stark zerklüftet ist oder sogar ein Netzwerk feinster Struktur darstellt, zeichnen sich die Versuche Langmuirs an Glimmer und Glas dadurch aus, daß die wirksame Oberfläche genau angebbar ist. Es wird hierdurch ein erheblicher Mangel beseitigt, der den Kohleversuchen anhaftet und eine Zeitlang ein wesentliches Hemmnis für die vollständige Durchführung einer Theorie bildete.

3. Bei der Analyse der Adsorptionsisothermen ist es zweckmäßig, zunächst den linearen anfänglichen Teil der Kurven zu betrachten und erst später der Ursache des Umbiegens der Kurven nachzugehen.

Zweifellos hat man sich vorzustellen, daß das Adsorptionsgleichgewicht dynamischer Natur ist, d. h. die adsorbierte Schicht wird durch

einen Austausch mit den im freien Gasraum befindlichen Molekeln dauernd erneuert.

Es sei der Einfachheit wegen zunächst angenommen, daß die adsorbierte Schicht im wesentlichen nur aus einer Lage von Molekeln besteht, die bei geringen äußeren Drucken so weit voneinander entfernt sind, daß Zusammenstöße der adsorbierten Molekeln innerhalb der Schicht zu den Seltenheiten gehören. Wie sich aus den Versuchen Langmuirs ergibt, ist diese Annahme in der Tat zutreffend. Es sei ferner vorausgesetzt, die Belegung der Schicht sei relativ gering, so daß nur ein kleiner Teil der aufprallenden Molekeln auf bereits adsorbierte Molekeln auftrifft. Im Durchschnitt wird dann jede auf die Oberfläche gelangende Molekel eine bestimmte Zeit hindurch festgehalten werden. Diese Zeit wird von der Häufigkeit der Molekeln in der Schicht unabhängig sein; man kann sogar nach dem Vorgehen Langmuirs direkt von einer bestimmten (konstanten) mittleren Verweilzeit τ der Molekeln in der Schicht sprechen. (Bei Temperaturänderung und Aenderung der adsorbierenden und adsorbierten Substanz ändert sich selbstverständlich τ.) Es mögen nun in der Zeiteinheit N'' Molekeln auf die Oberflächeneinheit der Schicht auftreffen, ebenso viele treten im stationären Zustand aus derselben aus; insgesamt verweilen daher durchschnittlich:

$$N' = \tau N'' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Molekeln in der Schicht, die von der Oberflächeneinheit adsorbierte Menge η_1 (in Molen) beträgt daher:

$$\eta_1 = \tau \cdot \frac{N''}{N_L} = \tau n \quad . \quad . \quad . \quad (1a)$$

(N_L Loschmidtsche Zahl, n Zahl der pro Sekunde auftreffenden Teilchen in Molen). Daß die Zahl N'' dem Gasdruck proportional sein muß, leuchtet unmittelbar ein, so daß aus Gleichung (1a) ohne weiteres $\eta_1 \sim p$ folgt. Setzt man in Gleichung (1a) den von der kinetischen Gastheorie gelieferten Absolutwert[3]):

$$N'' = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k T}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

(m Gewicht einer Molekel, $k = \frac{R}{N_L}$ Gaskonstante pro Molekel) ein, so ergibt sich:

$$\eta_1 = \frac{\tau p}{N_L \sqrt{2\pi m k T}} = \frac{\tau p}{\sqrt{2\pi M R T}} \quad (1b)$$

Falls die wirksame Größe der Oberfläche der adsorbierenden Substanz bekannt ist, kann man somit aus der Neigung der Adsorptionskurve in ihrem linearen Teil ohne weiteres die mittlere Verweilzeit der Molekeln in der adsorbierten Schicht angeben.

Indessen sagt Formel (1b) nichts aus über die Temperaturabhängigkeit von τ bzw. die Neigung der Adsorptionsisothermen bei verschiedenen Temperaturen. Auch über Eigentümlichkeiten der Adsorptionskräfte liefert Gleichung (1b) keinerlei Aufschluß.

Es ist daher zweckmäßiger, den zwar anschaulichen, aber letzten Endes für den vorliegenden Zweck wenig fruchtbaren Begriff der mittleren Verweilzeit ganz beiseite zu lassen und das Problem von einem anderen Ausgangspunkt an in Angriff zu nehmen. Dabei soll von der einschränkenden Voraussetzung, daß die Schicht nur von molekularer Dicke sei, Abstand genommen werden.

4. Zwischen der Adsorptionskraft, die die Teilchen nach der Oberfläche hinzieht, und der Wärmebewegung, die sie immer wieder durcheinanderschleudert, muß sich ein Gleichgewicht, das sog. „Sedimentationsgleichgewicht", herstellen. Dasselbe ist dadurch gekennzeichnet, daß in jeder Schicht die auf die Teilchen ausgeübte Anziehungskraft gleich dem auseinandertreibenden thermischen Druck ist. Es bildet sich auf diese Weise über der adsorbierenden Oberfläche eine kleine „Atmosphäre", deren Dichte nach oben zu, je nach dem Verhalten der Adsorptionskraft, mehr oder weniger rasch abnimmt. Selbst wenn übrigens die Reichweite der Adsorptionskraft sehr gering ist, so muß sich trotzdem ein Sedimentationsgleichgewicht ausbilden, nur ist in diesem Fall die Höhe der ganzen „Atmosphäre" außerordentlich gering, unter Umständen beträgt sie sogar nur Bruchteile eines Atomdurchmessers. (Man hat in diesem Fall natürlich die Atommittelpunkte ins Auge zu fassen.)

Bedeutet c_∞ die Konzentration in einer Entfernung von der Oberfläche, in der die Anziehungskraft verschwindend klein geworden ist, c_x in einer Entfernung x, so gilt bekanntlich[4]):

$$c_x = c_\infty \, e^{\frac{-\chi}{kT}}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

wenn χ die potentielle Energie eines einzelnen Teilchens in der Entfernung x von der Oberfläche bedeutet (der Nullwert von χ bezieht sich auf c_∞). Um nun c_x als Funktion von x darstellen zu können, muß χ als eine solche gegeben sein. Setzt man:

$$\chi = -\frac{a}{x^\mu} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

so ergibt sich:

$$c_x = c_\infty \, e^{\frac{a}{x^\mu k T}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3a)$$

Strenggenommen wird hiernach $c_x = c_\infty$ erst für $x = \infty$, doch erfolgt die Abnahme von c_x mit wachsender Entfernung, namentlich falls μ groß ist, so rasch, daß c_x praktisch schon in sehr geringem Abstand von der Oberfläche den Grenzwert c_∞ erreicht.

Die von einer Oberfläche von der Größe O adsorbierte Substanzmenge η wird nun dargestellt durch die Molzahl, die sich in der Schicht in

verdichtetem Zustand befindet, und zwar handelt es sich, streng genommen, um den Ueberschuß der tatsächlich vorhandenen, der Konzentration c_x entsprechenden Mole über diejenigen Mole, die ohnehin vorhanden wären (c_∞). Es gilt daher:

$$\eta = O\int_\sigma^\infty (c_x - c_\infty)\,dx = c_\infty O \int_\sigma^\infty \left(e^{\frac{a}{x^\nu k T}} - 1\right) dx \quad (5)$$

Als untere Integrationsgrenze wurde dabei σ, der Radius der adsorbierten Molekeln, eingesetzt, da derselbe die kürzeste Entfernung darstellt, auf der sich die Mittelpunkte der Molekeln der Oberfläche nähern können.

Uebrigens begeht man einen kaum merklichen Fehler, wenn man c_∞ neben c_x vernachlässigt, dafür aber die Integration nur über ein endliches Gebiet erstreckt.

Man gelangt somit wiederum ohne weiteres, und zwar diesmal unter allgemeineren Voraussetzungen, zu einer Proportionalität zwischen η und c_∞ bzw. η und p. (Die einzige Voraussetzung ist, daß die adsorbierten Molekeln keine Kraftwirkungen aufeinander ausüben.)

Die Integration von Gleichung (5) läßt sich durchführen, indem man die e-Funktion in eine Reihe entwickelt, doch gelangt man auf diese Weise nicht zu einem geschlossenen Ausdruck. Für relativ große Werte des Arguments $\frac{\chi}{kT}$ kann man einige Vereinfachungen vornehmen[5]) und gelangt auf diese Weise zu der annähernd gültigen Gleichung[6]):

$$\eta = \frac{O\sigma c_\infty}{\mu \frac{C}{T} - b(\mu)} e^{\frac{C}{T}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

wobei $C = \frac{a}{\sigma^\nu k}$ gesetzt wurde; $N_2 k C = R C$ stellt somit die Arbeit dar, deren es bedarf, um ein Mol von der Oberfläche in unendliche Entfernung zu bringen; b (μ) bedeutet eine Funktion von μ, die indessen neben $\mu \frac{C}{T}$ nicht sehr ins Gewicht fällt. Man erkennt somit, daß man prinzipiell aus der Temperaturkurve des Verhältnisses η/c_∞ (der Neigung der Adsorptionsisotherme) die Adsorptionsarbeit RC sowie die Abstoßungspotenz μ erhalten kann, falls die wirksame Oberfläche O und σ bekannt sind.

5. Bei den Versuchen Langmuirs ist letzteres im Gegensatz zu den mit Kohle angestellten Versuchen der Fall; leider wurden indessen von Langmuir nur Beobachtungen bei zwei verschiedenen Temperaturen angestellt, die gerade zur Bestimmung von μ und C ausreichen würden, aber keine weitere Prüfung zulassen, ob der tatsächliche Temperaturverlauf von $\frac{\eta}{c_\infty}$ durch Gleichung (6) richtig dargestellt wird. Die Berechnung ergibt für sämtliche Gase Werte für den Exponenten μ, die erheblich kleiner sind als 1, was von vornherein unwahrscheinlich erscheint. Obgleich die Beobachtungen Langmuirs gerade im linearen Gebiet der Adsorptionsisothermen ziemlich schwankend sind (auch die verschiedenen Gase verhalten sich wenig gleichartig); und daher auf dieselben kein größeres Gewicht gelegt werden kann, ist es doch wahrscheinlich, daß hier an der Theorie eine Ergänzung vorzunehmen ist. In welcher Weise dies zu geschehen hat, soll weiter unten angedeutet werden.

Will man das relativ reichhaltige, mit Holzkohle gewonnene Versuchsmaterial im Sinne der Theorie verwenden, so ist zu beachten, daß man hier keine ebene, sondern eine stark zerklüftete Oberfläche vor sich hat, deren wirksame Größe sich einer direkten Feststellung durchaus entzieht. Infolge der Zerklüftung der Oberfläche wird Gleichung (6) etwas, aber nicht sehr wesentlich modifiziert. Bei einer derartigen Oberfläche werden die Aequipotentialflächen oder die Flächen, in denen die Adsorptionskraft den gleichen Wert hat, mit wachsendem Abstand von der Oberfläche immer kleiner werden, man kann daher in Annäherung so rechnen, als ob zwar die Oberfläche eben sei, als ob aber der zu dieser Oberfläche parallele Querschnitt O′ der Adsorptionsschicht sich mit wachsendem Abstand von der Oberfläche stark verjüngte. Für die Entfernung x kann man etwa setzen $O' = \frac{O\sigma^\nu}{x^\nu}$, wobei O die wirksame Oberfläche bei unmittelbarer Berührung der Molekeln mit dem Adsorbens bedeutet. Man gelangt auf diese Weise schließlich zu einem Ausdruck für η, der von Gleichung (6) nicht prinzipiell verschieden ist, in dem nur die Größe b eine Funktion sowohl von μ als auch ν darstellt, die aber noch weniger ins Gewicht fällt als bei einer glatten Oberfläche, falls μ und ν von gleicher Größenordnung sind. Für größere Werte des Arguments $\frac{\chi}{kT}$ kann man daher, ohne einen wesentlichen Fehler zu begehen, setzen:

$$\frac{\eta}{c_\infty} = \frac{O\sigma e^{\frac{C}{T}}}{\mu \frac{C}{T}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Beobachtungen bei zwei verschiedenen Temperaturen liefern empirische Werte für C und den Faktor $\frac{O\sigma}{\mu}$, doch bringt die Kenntnis des letzteren wenig Nutzen, da, wie bereits erwähnt, die Größe der wirksamen Oberfläche O bei der Kohle unbekannt ist.

Die Berechnung einer von J. F. Homfray[5]) an Stickstoff ausgeführten Versuchsreihe im

Tabelle 1.

Adsorption von Stickstoff an Kohle (J. F. Homfray).

T	$\log \frac{\eta}{c_\infty}$ beob.[1]	$\log \frac{\eta}{c_\infty}$ ber. I	$\log \frac{\eta}{c_\infty}$ ber. II	$\log \frac{\eta}{c_\infty}$ ber. III	Bemerkungen
373	0,391	0,380	0,384	0,39	I. Nach Gleichung (6):
381	0,526	0,813	0,507	0,53	$C = 2300$, $\mu = 4$; $b = 5{,}7$, $\log O\sigma = -1{,}02$.
320	0,695	0,739	0,740	0,745	II. Nach Gleichung (7):
306,5	0,851	0,854	0,855	0,86	$C = 2200$, $\mu = 4$; $\log O\sigma = -0{,}805$.
282,3	1,111	1,088	1,088	1,09	III. Nach Gleichung (5a):
273	1,199	1,190	1,187	1,19	$C = 1980$, $\mu = 4$, $\nu = 6$; $\log O\sigma_0 = -2{,}31$.
244,5	1,551	1,571	1,549	1,54	
194,5	2,288	2,491	2,440	2,34	

1) η bezieht sich auf 1 g Kohle.

Sinne der Gleichung (7) gibt die Tabelle 1 wieder. Man erkennt, daß sich die Beobachtungen bei höheren Temperaturen recht gut der Theorie anpassen lassen. Bei tiefen Temperaturen tritt indessen eine Abweichung auf, die sich auch bei den übrigen untersuchten Gasen in der Regel wiederfindet und daher systematischer Natur zu sein scheint.

6. Bisher wurde stillschweigend mit dem alten Begriff des starrelastischen Zusammenstoßes (zwischen adsorbierender Oberfläche und adsorbierter Molekel) gerechnet, d. h. es wurde angenommen, die Anziehungskraft wirke bis unmittelbar an die Oberfläche heran, bei Erreichung derselben setze indessen eine unendlich rasch zunehmende Abstoßungskraft ein. In Wahrheit sind die Atome und Molekeln indessen bekanntlich keineswegs inkompressibel, wenn auch die Abstoßungskraft mit zunehmender Annäherung rasch zunimmt. Die obige Annahme wäre immerhin als brauchbare Annäherung zulässig, wenn es sichergestellt wäre, daß die Anziehungskraft im Vergleich zu der Abstoßungskraft eine sehr große Reichweite besitzt. In Wahrheit scheint indessen, wie verschiedene Merkmale andeuten, die Reichweite der Anziehungskraft nicht allzu groß, etwa von der Größenordnung der Molekularradien zu sein; unter diesen Umständen wird es nicht mehr statthaft sein, den Zusammenstoß der Molekeln mit der Oberfläche als starrelastisch anzusehen. Die Molekeln, die sich in der Nähe der Oberfläche befinden, führen unter diesen Umständen großenteils Schwingungen um eine Ruhelage aus, die allerdings wegen der Unsymmetrie der Kraft gleichfalls unsymmetrisch sind. Die rechnerische Behandlung des Problems erfolgt trotzdem nach der eine große Allgemeinheit besitzenden Formel (3), in der nur das einfache Attraktionsgesetz durch:

$$\chi = -\frac{a}{x^\mu} + \frac{a'}{x^\nu} \quad (\mu < \nu) \qquad . \quad . \quad (4a)$$

zu ersetzen ist. Bezeichnet man die Ruhelage der Atome, in der sich die Attraktions- und Repulsionskraft gerade kompensieren, mit σ_0, so läßt sich aus der Bedingung $\frac{d\chi}{dx} = 0$ für a' der Ausdruck $\frac{O\mu}{\nu} \sigma_0^{\mu-\nu}$ ableiten. Es folgt daher an Stelle von Gleichung (5):

$$\frac{\eta}{c_\infty} = O\int_0^\infty e^{\frac{a}{kT}\left(\frac{1}{x^\nu} - \frac{\mu \sigma_0^{\mu-\nu}}{\nu x^\nu}\right)} dx$$

$$= O\sigma_0 \int_0^\infty e^{\left(\frac{1}{x'^\mu} - \frac{\mu}{\nu x'^\nu}\right)\frac{a}{kT\sigma_0^\mu}} dx' \quad . \quad . \quad (5a)$$

wenn man $x = \sigma_0 x'$ setzt. Das Adsorptionspotential einer Molekel in der Ruhelage σ_0 besitzt den Wert $kC = \frac{a}{\sigma_0^\mu}\left(1 - \frac{\mu}{\nu}\right)$.

Gegenüber Gleichung (5) tritt somit eine weitere, empirisch zu bestimmende Konstante (die Potenz ν) mehr auf, und es ist einleuchtend, daß allein schon durch diesen Umstand die Möglichkeit, die Beobachtungen der Theorie anzupassen, gesteigert wird.

Für einige Fälle ist Gleichung (5a) auf graphischem Wege ausgewertet worden, für $\mu = 4$ und $\nu = 6$ ergaben sich die in Tabelle 1, Spalte 5, angegebenen Werte. Obgleich die graphische Auswertung nicht allzu genau ist, zeigt sich trotzdem mit hinreichender Deutlichkeit, daß die Uebereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtungen gegenüber Gleichung (7) verbessert wird. Man erkennt aber gleichzeitig, daß der Einfluß, den das Kraftgesetz auf den Verlauf der Temperaturkurve hat, ein relativ geringfügiger ist, ein Ergebnis, das den sonstigen molekulartheoretischen Erfahrungen analoger Art vollkommen entspricht (z. B. liefert bekanntlich die Zustandsgleichung, in der die Molekularattraktion eine große Rolle spielt, gleichfalls das Kraftgesetz nur in groben Umrissen). Uebrigens ist es von Interesse, die Dichteverteilung des Stickstoffs auf der (als glatt angenommenen) Kohlenoberfläche ins Auge zu fassen, zu der man bei der Annahme des obigen Kraftgesetzes und unter bestmöglicher Anpassung an die tatsäch-



liche Temperaturabhängigkeit der Isothermen gelangt. Wie Fig. 4 zeigt, spielen sich die ganzen Dichteschwankungen praktisch innerhalb des Bereiches $x = 0{,}7\,\sigma_0$ und $1{,}5\,\sigma_0$ ab. Es kann daher nur außerordentlich selten vorkommen, daß zwei Molekeln, von der Oberfläche aus gerechnet, senkrecht übereinander liegen.

7. Günstiger als für das molekulare Kraftgesetz liegen die Verhältnisse für das Adsorptionspotential. Denn diesem gegenüber sind sämtliche Gleichungen sehr empfindlich. Dabei macht es für die Größe des Adsorptionspotentials nicht allzu viel aus, welches Kraftgesetz man annimmt.

Für den sämtlichen Formeln für $\frac{\eta}{c_\infty}$ zugrunde liegenden Ansatz der Gleichung (3) ist wesentlich, daß das Adsorptionspotential χ von der Temperatur unabhängig ist. Da es wohl kaum zweifelhaft sein kann, daß Formel (5) bzw. (6) im großen ganzen die Beobachtungen richtig wiedergibt, da ferner eine geringe Temperaturabhängigkeit von χ stark ins Gewicht fallen würde, während es auf die Wahl des Kraftgesetzes relativ wenig ankommt, hat man zu schließen, **daß das Adsorptionspotential und damit auch die Adsorptionskraft nicht oder nur sehr wenig mit der Temperatur veränderlich ist.** Dieses Ergebnis ist zwar nicht überraschend, aber auch nicht ganz selbstverständlich. Würde man z. B., wie es stellenweise versucht wurde, die adsorbierten Molekeln als elektrische Dipole ansehen, so müßte die durch sie bedingte gegenseitige Attraktion infolge des Einflusses der Rotationsbewegung mit der Temperatur stark veränderlich sein. Die Adsorptionserscheinungen liefern daher ein neues Argument gegen das Dipolmodell, das sich auch in anderer Hinsicht nicht bewährt hat[9]).

Es ist nun von Interesse, die aus der Temperaturabhängigkeit von $\frac{\eta}{c_\infty}$ zu gewinnenden Adsorptionspotentiale $N_L k C = RC$ zusammenzustellen, sie mit anderen physikalischen Konstanten zu vergleichen und womöglich aus ihnen zu berechnen. Die Ermittelung von C erfolgte im allgemeinen nach Gleichung (7), beim Stickstoff sind die unter verschiedenen Annahmen bereits in Tabelle 1 angegebenen C-Werte verzeichnet.

Tabelle 2.
Adsorptionspotentiale an Holzkohle (cal/Mol).

Gas	RC	$\frac{RC}{\sqrt{T_s}}$	$\frac{RC}{\sqrt{a}}$	Adsorptionswärme (beob.)	$\frac{RC}{\sqrt{\lambda}}$
Wasserstoff .	etwa 2500	5500	150	—	170
Stickstoff .	4000 4600	4900	81	4550	120
Argon . .	4200	4500	82	—	110
Kohlenoxyd	4800	5300	91	—	130
Methan . .	5500	5300	90	—	—
Kohlensäure	6600	4700	66	6500	100

Adsorbiert eine Oberfläche ein Gas, so setzt sich die insgesamt geleistete Arbeit A zusammen aus den bei Ausbildung der einzelnen Schichten geleisteten Arbeitsbeträgen χ; es gilt daher:

$$A = \frac{\int_\sigma^\infty \chi\, c_x\, dx}{\int_\sigma^\infty c_x\, dx} \quad \text{(pro Mol).}$$

Unter Berücksichtigung von (6) und den bereits früher verwandten Vereinfachungen erhält man folgende Näherungsformel:

$$A = RC - T\frac{b}{\mu} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

Bei hoher Temperatur nimmt somit A ab; dies rührt daher, daß sich die Schicht in um so

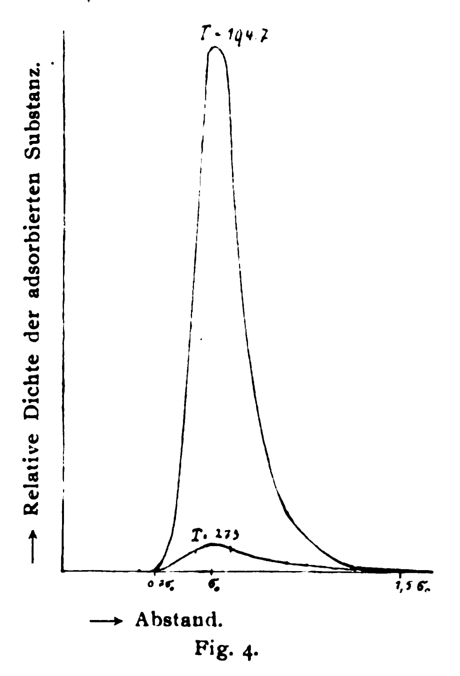


Fig. 4.

größere Entfernung von der Oberfläche erstreckt, je lebhafter die Wärmebewegung ist.

Die Adsorptionswärme U, d. h. diejenige Wärmetönung, die bei der Adsorption eines Mols eines Gases auftritt, ist nun mit der Adsorptionsarbeit A durch die Gleichung

$$A - U = T\frac{dA}{dT}$$

verbunden. Setzt man hierin den Wert für A aus Gleichung (8) ein, so folgt einfach:

$$U = RC \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

Man kann daher das Adsorptionspotential RC, d. h. die Arbeit, die bei der Annäherung einer Molekel aus unendlicher Entfernung bis unmittelbar an die Oberfläche geleistet wird, nicht nur beim absoluten Nullpunkt, sondern auch bei endlichen Temperaturen einfach der Adsorptionswärme gleichsetzen.

Soweit verwendbare Messungen der Adsorptionswärme vorliegen, ist die Uebereinstimmung zwischen den aus den oben erwähnten Werten des Adsorptionspotentials und der Adsorptionswärme sehr befriedigend.

Falls man die Annahme macht, daß die Adsorptionskraft wesensgleich sei mit der molekularen Attraktionskraft, die z. B. den Zusammenhalt der Molekeln im festen und flüssigen Zustand bedingt, so läßt sich das Adsorptionspotential mit einigen weiteren physikalischen Konstanten in Beziehung setzen.

Bei frei beweglichen Gasmolekeln äußert sich die Molekularattraktion dadurch, daß zwei Molekeln nicht geradlinig aneinander vorbeifliegen, sondern aufeinander zu abgelenkt werden. Die Zahl der Zusammenstöße wird auf diese Weise durch die Molekularattraktion erhöht oder die mittlere freie Weglänge vermindert. Da von der letzten Größe zahlreiche, direkt beobachtbare Erscheinungen, z. B. die innere Reibung, Wärmeleitung usw., abhängen, kann man durch Messung derselben, und zwar speziell durch Messung ihrer Temperaturabhängigkeit, unmittelbar zur Kenntnis der Größe des Attraktionspotentials der Molekeln gelangen. Der Einfluß der Molekularattraktion auf die mittlere freie Weglänge wurde zuerst von Sutherland[10]) berechnet; zu einer von der Sutherlandschen etwas abweichenden Formel, die sich gerade für den vorliegenden Zweck aber besser eignet, gelangte Reinganum[11]), da in ihr ein Faktor $e^{\frac{C'}{T}}$, in dem $C' \cdot k$ unmittelbar das Attraktionspotential zweier Molekeln darstellt, ebenso, wie in Gleichung (6) eine ausschlaggebende Rolle spielt. Man kann also das Reinganumsche C′ und das oben verwandte C unmittelbar miteinander vergleichen, nur ist zu beachten: 1. daß C′ sich auf ein und dieselbe Molekelart bezieht, und ferner 2., daß es sich bei C (im Gegensatz zu C′) um die Anziehung einer Gasmolekel durch eine größere Zahl anders gearteter Molekeln handelt.

Was ersteren Punkt anbetrifft, so darf man annehmen, daß die Anziehung zweier verschiedener Molekeln dargestellt wird ähnlich wie die Anziehung zweier elektrischer Ladungen durch ein Produkt:

$$K = \frac{a_1 a_2}{x^{\mu+1}},$$

wobei a_1 eine charakteristische Konstante für die eine, a_2 für die andere Molekelart darstellt. Für das Potential gilt dementsprechend bei verschiedenartigen Molekeln:

$$C = \frac{\mu a_1 a_2}{(\sigma_1 + \sigma_2)^{\mu}},$$

bei gleichartigen Molekeln daher:

$$C' = \frac{a_1^2}{2\sigma_1^{\mu}} \text{ bzw. } C' = \frac{\mu a_2^2}{2\sigma_2^{\mu}}.$$

Falls der Exponent μ sowie σ in beiden Fällen der gleiche ist, erhält man daher:

$$C_1 = \sqrt{C' C''}.$$

Die Erfahrung (z. B. die Temperaturabhängigkeit der inneren Reibung der Gase) lehrt nun[12]), daß C′ bzw. C″ etwa drei Viertel der Siedetemperatur gleichzusetzen ist. Bei der Adsorption an einem bestimmten Stoff sollte daher C_1 und daher auch C der Quadratwurzel aus C′ bzw. aus der Siedetemperatur proportional sein. Wie Tabelle 2 lehrt, bestätigt sich diese Erwartung nicht schlecht.

Um den Absolutwert von C aus C_1 bzw. C′ und C″ zu berechnen, ist zu beachten, daß C die Wirkung einer größeren Anzahl von Molekeln der einen Art (feste Oberfläche) auf eine einzelne Gasmolekel darstellt. Um C nun aus C_1 zu erhalten, muß irgendeine konkrete Annahme über das Kraftgesetz gemacht werden (je rascher die Kraft mit wachsender Entfernung abnimmt, um so weniger fällt offenbar die Wirkung der entfernteren Molekeln der Oberfläche auf eine bestimmte adsorbierte Molekel ins Gewicht). Setzt man in Gleichung (4) wieder $\mu = 4$, so erhält man je nach der angenommenen Gitteranordnung der Molekeln der Oberfläche etwa $C = 3\,C'$[13]). Für den Absolutwert des Adsorptionspotentials des Stickstoffs ergibt sich danach:

$$C \sim 3 \cdot {}^3/_4 \sqrt{C' \cdot C''} = 3 \cdot {}^3/_4 \sqrt{78 \cdot 4600} \sim 1400.$$

Man gelangt somit, von gaskinetischen Daten ausgehend, in der Tat zu der richtigen Größenordnung für das Adsorptionspotential, worin man wohl eine Bestätigung der Annahme erblicken darf, daß die Adsorptionskraft, wenigstens bei der sogenannten physikalischen Adsorption, wesensgleich mit der gewöhnlichen physikalischen Molekularattraktion ist.

Ein weiteres Maß für die Molekularattraktion bildet übrigens auch die van der Waalssche Konstante a, und zwar erhält man für das Potential einer im Innern einer Flüssigkeit befindlichen gegenüber einer im Dampfraum befindlichen Molekel:

$$C' \sim \frac{a}{v_f},$$

wenn man mit v_f das Molekularvolumen der Flüssigkeit bezeichnet und die Dichte des Dampfes als sehr klein ansieht. Wiederum sollte daher unter sonst gleichen Verhältnissen sein:

$$C \sim \sqrt{\frac{a}{v_f}}$$

Da indessen das Molekularvolumen bei den in Tabelle 2 angeführten Substanzen nicht sehr schwankt (es liegt etwa bei 30 ccm), genügt es, zu prüfen, wie weit das Adsorptionspotential der Quadratwurzel aus der van der Waalsschen Konstanten proportional ist.



Schließlich kann man die Verdampfungswärme der adsorbierten Substanz als ungefähres Maß für das molekulare Attraktionspotential gleichartiger Molekeln ansehen; so daß $C \sim \sqrt{\lambda}$ sein müßte. Wie die Tabelle zeigt, bestätigt sich die Proportionalität bei λ noch leidlich, bei a indessen nur mangelhaft.

8. Für das Konstantwerden der Adsorptionsisothermen bei höherem Druck, d. h. für die Sättigung der Oberfläche, bestehen von vornherein verschiedene Erklärungsmöglichkeiten.

Zunächst kann man annehmen, daß die Reichweite der Adsorptionskraft und daher auch die Dicke der adsorbierten Schicht relativ groß im Vergleich zum Moleküldurchmesser sei; ferner sei vorausgesetzt, daß die Oberfläche stark zerklüftet ist. Dann kommen für die Adsorption in erster Linie Risse und Poren in Frage, d. h. es steht der zu adsorbierenden Substanz ein einigermaßen scharf begrenztes Adsorptionsvolumen zur Verfügung; da die Substanz hier infolge der Absorptionskraft unter relativ hohem Druck steht und die Kompressibilität bereits komprimierter Körper nur gering ist, ist der Aufnahmefähigkeit des Adsorptionsvolumens eine bestimmte Grenze gesetzt. Der Zustand der Sättigung ist somit erreicht, wenn das gesamte Adsorptionsvolumen völlig mit Substanz ausgefüllt ist, die sich in einem nur noch wenig kompressiblen Zustand befindet. Bei tiefer Temperatur füllt sich das Adsorptionsvolumen selbstverständlich mit Flüssigkeit, deren Kompressibilität sogar schon bei kleinen Drucken gering ist.

Bei glatten Oberflächen kann man nicht von einem scharf begrenzten Adsorptionsvolumen sprechen, wenigstens wenn man eine stetige Abnahme der Kraft mit der Entfernung, etwa nach einem Potenzgesetz, annimmt. Nur wenn die Kraft in einer bestimmten Entfernung diskontinuierlich gleich Null würde[14]), gelangt man an einer glatten Oberfläche zu einem scharf begrenzten Adsorptionsvolumen; es dürfte daher hier keine Sättigung eintreten.

Da die Voraussetzung einer starken Zerklüftung bei der Holzkohle erfüllt ist und man hier die Dicke der adsorbierten Schicht (die wirksame Oberfläche ist hier nicht bekannt) nicht direkt ermitteln konnte[15]), war man zunächst berechtigt, mit einem bestimmten Adsorptionsvolumen zu rechnen und auf die Substanz innerhalb des Adsorptionsvolumens die für makroskopische Gasmengen gültige Zustandsgleichung anzuwenden. Der gesamte Verlauf der Adsorptionsisothermen ergibt sich dann wie folgt: Bei geringem äußeren Druck ist die Verdichtung in dem Adsorptionsvolumen noch relativ gering, so daß auch dort noch das ideale Gasgesetz gilt; es folgt hieraus unmittelbar die Proportionalität zwischen äußerem Druck und adsorbierter Menge. Bei hohen Drucken befindet sich die Substanz, wie erwähnt, in einem nahezu inkompressiblen Zustand, woraus sich die Sättigung erklärt. Der mittlere Teil der Kurve müßte hiernach bedingt sein durch die für reale Gase bzw. Flüssigkeiten geltende Zustandsgleichung, wie sie für mittlere Drucke Gültigkeit besitzt.

Auf Grund dieser Hypothese[16]) wurden von Polanyi[17]) und Berenyi[18]) eine Anzahl Adsorptionsisothermen vollständig durchgerechnet. Allerdings mußte das Adsorptionsvolumen zunächst empirisch als Funktion des Adsorptionspotentials aus einer Adsorptionsisotherme berechnet werden, d. h. es wurde eine Adsorptionsisotherme als gegeben angesehen; hieraus konnte dann der Verlauf der übrigen Isothermen ermittelt werden. Das Ergebnis, daß sich auf diese Weise tatsächlich aus einer Isothermen die übrigen gut berechnen ließen, darf indessen nicht überschätzt werden. Denn wenn der (von der Temperatur unabhängige!) Sättigungswert einerseits und die Neigung der Isothermen im gradlinigen Teil andererseits festgelegt sind, bleibt für den mittleren Verlauf der Isothermen nur noch ein unbedeutender Spielraum übrig. Die inzwischen von Langmuir an glatten Oberflächen von bekannter Größe ausgeführten Adsorptionsmessungen ermöglichen nunmehr eine scharfe Prüfung, ob die zu der erwähnten Berechnungsart nötigen Voraussetzungen zutreffen oder nicht. Es ergab sich, daß letzteres nicht der Fall war: 1. Wurde auch an glatten Oberflächen eine Sättigung erzielt, was mit obiger Vorstellung nicht oder nur schwer vereinbar ist. 2. Es ergab sich, daß selbst im Sättigungszustand die Oberfläche längst nicht vollständig mit adsorbierten Molekeln bedeckt ist. Dies gilt selbstverständlich zunächst nur für die untersuchten Substanzen Glimmer und Glas, und es besteht immerhin die Möglichkeit, daß bei Kohle die Verhältnisse etwas anders liegen. Aber selbst wenn man annimmt, daß die adsorbierten Molekeln auf der Kohleoberfläche im Sättigungszustand dichter beieinander liegen als beim Glimmer und Glas, so ist es doch wenig wahrscheinlich, daß die Schicht hier mehr als eine Lage adsorbierter Molekeln enthält. Und es scheint immerhin bedenklich, auf eine Schicht von nur einer Molekellage ohne weiteres die für makroskopische Mengen geltende Zustandsgleichung anzuwenden.

Der Befund Langmuirs, daß im Sättigungszustand nur ein Bruchteil der Oberfläche mit Molekeln behaftet ist, führt nun ohne weiteres zu der Vorstellung, daß nur von gewissen Punkten der Oberfläche die Adsorptionskräfte ausgehen, und daß die Reichweite dieser Kräfte so gering ist, daß in der Nähe eines jeden Punktes nur eine Molekel festgehalten werden kann. Der Zustand der Sättigung ist erreicht, wenn sich

an sämtlichen Punkten, von denen eine Kraft ausgeht, eine adsorbierte Molekel befindet.

Der Verlauf der Adsorptionsisotherme läßt sich auf Grund dieser Vorstellung wie folgt ohne Schwierigkeit berechnen:

Es sei der Bruchteil Θ der wirksamen Oberfläche von Molekeln frei, der Bruchteil Θ_1 bedeckt, so daß

$$\Theta + \Theta_1 = 1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

ist. Eine gewisse Anzahl N_1 der adsorbierten Molekeln wird in der Zeiteinheit verdampfen, und zwar wird diese Zahl um so größer sein, je größer der Bruchteil Θ_1 der wirksamen Oberfläche ist, der bedeckt ist. Es gilt also:

$$N_1 = \nu_1 \Theta_1, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

wobei ν_1 die Zahl der Molekeln darstellt, die pro Sekunde verdampfen würde, wenn die ganze wirksame Oberfläche bedeckt wäre. Es mögen nun in der Zeiteinheit insgesamt N'' Molekeln auf die Oberflächeneinheit aufprallen, von denen aber nur der Bruchteil α auf empfindliche Bezirke auftrifft und dort festgehalten wird, während der Rest $(1 - \alpha)$ an unempfindlichen Stellen reflektiert wird. Insgesamt treten somit $N_2 = \alpha \Theta N''$ Molekeln in die Schicht ein. Da im stationären Zustand $N_1 = N_2$, folgt:

$$\alpha \Theta N'' = \nu_1 \Theta_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

oder, unter Berücksichtigung von Gleichung (10)

$$\Theta_1 = \frac{\alpha N''}{\nu_1 + \alpha N''}$$

Im Sättigungszustand mögen nun maximal N_0 Molekeln von der Oberflächeneinheit festgehalten werden; da vor Erreichung der Sättigung nur der Bruchteil Θ_1 der Oberfläche bedeckt ist, beträgt die Zahl der adsorbierten Molekeln allgemein:

$$N_L \eta_1 = N_0 \Theta_1 = \frac{N_0 \alpha N''}{\nu_1 + \alpha N''},$$

$$\eta_1 = \frac{\frac{N_0}{N_L} \frac{\alpha}{\nu_1} N''}{1 + \frac{\alpha}{\nu_1} N''} = \frac{\frac{N_0 \alpha}{\nu_1} n}{1 + \frac{N_2 \alpha}{\nu_1} n} \quad . \quad (13)$$

Für kleine Werte von n (geringe Drucke) verschwindet das Glied $\frac{\alpha}{\nu_1} N''$ neben 1; man gelangt daher wiederum zu Gleichung (1a), indem man $\frac{N_0 \alpha}{\nu_1} = \tau$ setzt, so daß sich Gleichung (13) auch schreiben läßt als:

$$\eta_1 = \frac{\tau n}{1 + \frac{N_L}{N_0} \tau n}$$

oder

$$\eta_1 = \frac{a b p}{1 + a p} \text{(Mol/qcm)} \quad . \quad . \quad (13a)$$

wobei

$$a = \frac{N_L}{N_0} \frac{\tau}{\sqrt{2 \pi M R T}}$$

$$b = \frac{N_0}{N_L}$$

gesetzt ist.

Zunächst möge an nachstehender Tabelle 3 gezeigt werden, daß Gleichung (13a) den Verlauf der Adsorptionsisotherme tatsächlich gut wiedergibt:

Tabelle 3.

Stickstoff an Glimmer bei $T = 90^0$.
$a = 0{,}156$, $b = 282 \cdot 10^{-10}$.

p (dyn/qcm)	$\eta_1 \cdot 10^{11}$ (Mol/qcm)	
	beob.	ber.
34	23,39	23.8
23.8	22,2	22,1
17.3	20.4	20.5
13.0	18.5	18.8
9.5	17.3	16.8
7.4	15.6	15.1
6,1	13.8	13.8
5.0	12.3	12.3
4.0	10,9	10,95
3.4	9.7	9.75
2,8	8,7	8.5

Von besonderem Interesse ist es nun, die Zahl N_0 zu berechnen, d. h. die wirkliche Zahl derjenigen Molekeln, die von der Oberflächeneinheit im Sättigungszustand festgehalten wird, und dieselbe mit derjenigen Zahl N von Molekeln zu vergleichen, die vorhanden wären, wenn die adsorbierte Schicht aus einer Flüssigkeitsschicht von der Dicke gerade eines Moleküldurchmessers bestände, d. h. wenn der Abstand der Molekeln in der Schicht ebenso groß wie in der Flüssigkeit wäre. Es ergibt sich, wie bereits im voraus erwähnt, daß die gesättigte Schicht stets weniger Molekeln enthält, als einer Flüssigkeitsschicht von molekularer Dicke entspricht. (Siehe Tabelle 4.)

Tabelle 4.

Temperatur Grad C	Gas	$N_0 \cdot 10^{-15}$	$N \cdot 10^{-15}$	$\frac{N_0}{N}$
90	N_2	0,142 — 0,170	0,66	0.22 — 0,26
	CH_4	0.43 — 0.54	0,63	0.68 — 0,86
	CO	0,25	0,66	0.38
	A	0,131	0,77	0.17
	O_2	0,09	0,77	0,11
155	N_2	0,05	c.66	0,08
	CH_4	0.11	0,63	0,17
	CO	0.09	0,66	0,13
	A	0,05	0.77	0,06
	O_2	0,02	0,77	0,03
	CO_2	0,25 — 0,28	0,61	0,41 — 0,47

Der Befund, daß nur ein Teil der Oberfläche sich mit adsorbierten Molekeln bedeckt, veranlaßte Langmuir zu der Annahme, daß bei der Adsorption eine Bindung der Molekeln vor sich gehe, die mit einer chemischen Bindung vergleichbar wäre. Er entwickelte die übrigens bereits von Haber (1914) ausgesprochene Vermutung näher, daß an einem Kristall die Adsorption durch die nach außen gerichteten, nicht abgesättigten chemischen Valenzen erfolge. Bei einem komplizierten Kristall, wie ihn der Glimmer darstellt, namentlich bei einem Kristall, der sehr leicht spaltbar ist, hat man anzunehmen, daß nur ein kleiner Teil der Valenzkräfte senkrecht zur Spaltrichtung freibleibt, wodurch sich der geringe Wert für N_0 wohl erklären würde.

Allerdings nimmt Langmuir an, daß bei den geschilderten Erscheinungen nicht die eigentlichen Hauptvalenzen, sondern nur Nebenvalenzen ins Spiel treten. Vielleicht ist es letzten Endes mehr Definitionssache, ob man die Adsorption der geschilderten Art auf „Nebenvalenzen" oder physikalische Kräfte zurückgeführt auffaßt; immerhin verdienen vielleicht einige Gründe hervorgehoben zu werden, die es doch vorteilhafter erscheinen lassen, den Begriff der chemischen Bindung nicht so stark hervorzuheben, wie es Langmuir tut:

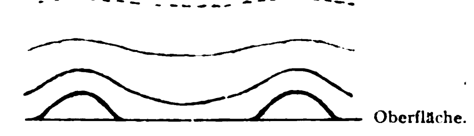
1. Es widerspricht jeder chemischen Erfahrung, daß eine Argonmolekel durch „chemische Kräfte" festgehalten wird.

2. Die Zahl N_0 der Molekeln im Sättigungszustande müßte bei einer chemischen Kraft zweifellos von der Temperatur unabhängig sein. Langmuir betont dies ausdrücklich. Die Versuchsergebnisse zeigen indessen eine recht beträchtliche Temperaturveränderlichkeit.

3. Wenn es sich um chemische Valenzen handelte, so müßte N_0 bei sämtlichen Gasen entweder gleich sein, oder müßte bei verschiedenen Gasen in ganzzahligem Verhältnis stehen. Auch hiervon kann keine Rede sein. Die Annahme einer physikalischen Kraft trägt hier den tatsächlichen Verhältnissen erheblich besser Rechnung, da dann keine Konstanz oder kein ganzzahliges Verhältnis für N_0 erwartet zu werden braucht.

Um die kontinuierliche Veränderlichkeit von N_0 vom Standpunkt einer physikalischen Kraft zu erklären, möge zunächst hervorgehoben werden, daß der Sättigungszustand, namentlich bei hohen Temperaturen, niemals nur annähernd erreicht wurde, und daß daher N_0 nur einen stark extrapolierten Wert darstellt, der vielleicht dadurch vorgetäuscht wird, daß Formel (13) namentlich für höhere Temperaturen unrichtig ist.

Es erscheint mir sehr wahrscheinlich, daß die von Langmuir beobachteten Erscheinungen dadurch erklärt werden können, daß man die Adsorptionskraft der Oberfläche als ungleichmäßig ansieht, derart, daß die Linien gleicher Kraft etwa durch



dargestellt werden.

Dann werden sich bei hoher Temperatur nur Molekeln in der Nähe der Kraftmaxima ansammeln, erst bei tieferer Temperatur bedeckt sich die Oberfläche mehr und mehr; eine wirkliche Sättigung kann aber nur dann erreicht werden, wenn alle Gebiete, in denen überhaupt noch eine Kraft wirkt, bedeckt sind, was bei hohen Temperaturen praktisch kaum oder wenigstens nur bei sehr hohen Drucken möglich ist. Eine quantitative Durchrechnung dieser Annahme ist indessen wenig lohnend, da für dieselbe ad hoc speziellere Annahmen über die Kraftverteilung auf der Oberfläche gemacht werden müssen, die sich vorläufig einer Nachprüfung entziehen. Uebrigens verfolgt auch Langmuir den im Prinzip gleichen Gedanken, indem er die Möglichkeit ins Auge faßt, daß die Oberfläche in mehrere Bezirke einzuteilen sei, auf denen die Molekeln eine verschiedene Verweilzeit besitzen, der dann auch eine verschiedene Temperaturabhängigkeit zukommen muß.

Das Gesamtergebnis, das sich auf Grund der bisher vorliegenden Untersuchungen hinsichtlich der Adsorptionskraft erzielen ließ, die bei der physikalischen Adsorption wirksam ist, besteht in folgendem: Mit einiger Sicherheit läßt sich aussagen, daß diese Adsorptionskraft wesensgleich ist mit der normalen, für die Kondensationserscheinungen, die van der Waalssche Gleichung usw., ausschlaggebenden Molekularattraktion, und daß diese Kraft als solche von der Temperatur nahezu unabhängig ist. Die Reichweite dieser Kraft ist relativ gering, etwa von der Größenordnung der Molekülradien. Eventuell kann man auch annehmen, daß die Reichweite größer ist, daß sie aber bei Ausbildung einer Schicht von molekularer Dicke von den bereits adsorbierten Molekeln abgesättigt wird. Bei einer exakten Theorie darf neben der Attraktionskraft die Abstoßungskraft nicht vernachlässigt werden.

9. Zum Schluß noch wenige Worte über die Adsorptionsversuche Langmuirs an Platin, aus denen hervorgeht, daß es sich hier offenbar um einen völlig anderen Vorgang handelt, als bei der Adsorption an Kohle, Glimmer und Glas. Ohne weitere Vorbehandlung nimmt das Platin bei tiefer Temperatur nur sehr viel weniger Gas auf als Glimmer und Glas. Langmuir ver-

mutet, daß überhaupt kein Gas in merklicher Menge adsorbiert werde; da aber bei den Versuchen mit Platin die wirksame Oberfläche sehr viel (nahezu 20 mal) geringer war als beim Glimmer, sind die Versuche erheblich unempfindlicher. Mit Sicherheit kann man nur sagen, daß Platin cet. par. etwa zehnmal weniger Gas bei $T = 90^0$ adsorbiert als Glimmer. Erwärmt man das Platin in einer Knallgasmischung auf etwa 300^0, so wird dasselbe „aktiviert". Das Platin hält hiernach bei Zimmertemperatur und höherer Temperatur O_2, CO und H_2 in merklicher Menge fest. Obgleich keine vollständige Adsorptionsisotherme aufgenommen wurde, lassen die Versuche erkennen, daß innerhalb eines gewissen Druckgebietes (10 bis 30 dyn/qcm) der adsorbierte Betrag vom Druck ziemlich unabhängig ist. Dagegen variiert dieser Betrag mit der Temperatur und wächst beim Sauerstoff mit der Temperatur (im Gegensatz zu den Erfahrungen bei den „physikalischen Adsorptionsvorgängen"); beim CO zeigt sich, wie gewöhnlich, eine Abnahme. Bei Sauerstoff ist die Erscheinung völlig irreversibel, d h. der einmal aufgenommene Sauerstoff kann nicht durch Pumpen und Erwärmen entfernt werden, sondern nur durch eine Behandlung mit CO oder H_2. Die Adsorption des CO ist teilweise reversibel.

Einer theoretischen quantitativen Behandlung entziehen sich diese interessanten Erscheinungen bisher; hierzu ist wohl vor allem eine Vermehrung des experimentellen Materials erforderlich.

Die Hauptschwierigkeit für jede Theorie besteht vorläufig in der Nichtumkehrbarkeit des Vorganges. Vor allem wäre es daher von Bedeutung, noch einmal experimentell der Frage näherzutreten, ob es sich hier nicht doch nur um ein scheinbares, unechtes Gleichgewicht handelt.

1) Vgl. den Vortrag von H. Freundlich, Z. f. Elektroch. **27**, 505 (1921). — 2) J. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **40** 1361 (1918); Chem. Zentralbl. **1919**, I, 900 — 3) Vgl. z. B. O. E Meyer, Kinetische Theorie der Gase, Breslau 1899, S. 82 ff. — 4) Eine Ableitung dieser zuerst von Boltzmann abgeleiteten Gleichung findet sich u. a. bei Cl. Schaefer, Einführung in die theoretische Physik, Berlin 1921, Bd. 2, I, S. 467. — 5) Vgl. A. Eucken, Verh. d. Deutsch phys Ges **16**, 349 (1914) — 6) Für das Gebiet, innerhalb dessen verwertbare Beobachtungen vorliegen, ist $\frac{\chi}{k T}$ hinreichend groß, um Gleichung (6) verwenden zu können. — 7) Zeitschr f physik. Chemie **74**, 129 (1910). — 8) Nur in einem Falle, nämlich beim Wasserstoff, scheint es, als ob das Potential eine schwache Temperaturabhängigkeit besäße; wenigstens lassen sich die bisher vorliegenden, allerdings recht spärlichen Beobachtungen nicht mit einem konstanten C-Wert wiedergeben. Es wäre denkbar, daß diese Erscheinung durch die relativ starke Temperaturveränderlichkeit der Molekularwärme des Wasserstoffes im fraglichen Temperaturgebiet bedingt ist. — 9) Vgl. z. B. W. H. Keesom, Comm. Phys. Lab. Leiden, Suppl. Nr 25 — 10) Phil. Mag. (5) **36**, 507 (1893). — 11) Ann. d. Phys. (4) **10**, 334 (1903). — 12) Rappenecker, Zeitschr. f. physik. Chemie **72**, 695 (1910). — 13) Vgl A. Eucken, l. c., S. 350 — 14) Zum mindesten muß die Kraft innerhalb einer Strecke von der Größe eines Moleküldurchmessers, d. h. von der Dicke einer adsorbierten Molekülage, von einem endlichen Wert auf Null herabsinken. — 15) Indessen geht indirekt bereits aus den obigen Ergebnissen, insbesondere aus Fig. 4, hervor, daß die Schichtdicke etwa von der Größenordnung der Molekülradien sein muß. — 16) A. Eucken, l. c. — 17) Verh. d. Deutschen physikalischen Gesellschaft **18**, 55 (1916). — 15) Zeitschr. f. physik. Chemie **94**, 628 (1920).

Herr Dr. M. Polanyi-Berlin:

VERFESTIGUNG VON EINZELKRISTALLEN DURCH MECHANISCHE BEARBEITUNG.

1. Die in unserem Laboratorium erfolgte röntgenographische Analyse hartgezogener Drähte hat erwiesen, daß in diesen die Einzelkristallite derart geordnet sind, daß nur bestimmte Netzebenen im Drahtquerschnitt liegen [1]). Ein einfaches Beispiel für diese Anordnung der Kristallite — die wir „Faserstruktur" nennen (weil sie zum erstenmal in natürlich gewachsenen Pflanzenfasern gefunden worden ist) — bietet der gezogene Wolframdraht. Die Analyse eines solchen (von der Firma Auer hergestellten) Drahtes ergab, daß hier nur die Rhombendodekaederflächen (⟨110⟩-Ebenen) der Kristallite im Drahtquerschnitt liegen [2]).

Diese Anordnung wird durch die Fig 5a u. b veranschaulicht. Das Bild a zeigt die ⟨110⟩-Ebene im raumzentrierten Elementarwürfel des Wolframs als Rechteck mit ausgezogenen Diagonalen; das Bild b deutet einen Querschnitt durch einen harten Wo-Draht an: die dickumränderten unregelmäßigen Felder sind Schnittflächen der einzelnen Kristallite, die Netze von Rechtecken mit ausgezogenen Diagonalen, die jedes dieser Felder überziehen, deuten an, daß die Netzebene, die im Querschnitt liegt, eine ⟨110⟩-Ebene ist. Aus Fig. 5a u. b sieht man noch, daß zufolge der Querlage der ⟨110⟩-Ebenen alle Elementarwürfel des harten Wo-Drahtes mit zwei Flächendiagonalen ([110]-Richtungen) parallel zur Drahtachse (𝔇) stehen.

Die Faserstruktur des harten Wo-Drahtes läßt sich also durch das Symbol kennzeichnen:

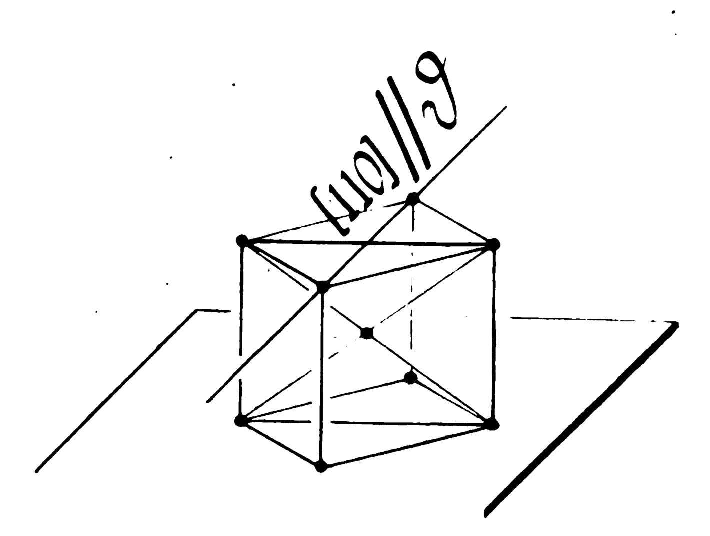
$$[110] \parallel \mathfrak{D}$$

oder auch durch das Symbol:

$$\langle 110 \rangle \perp \mathfrak{D}.$$

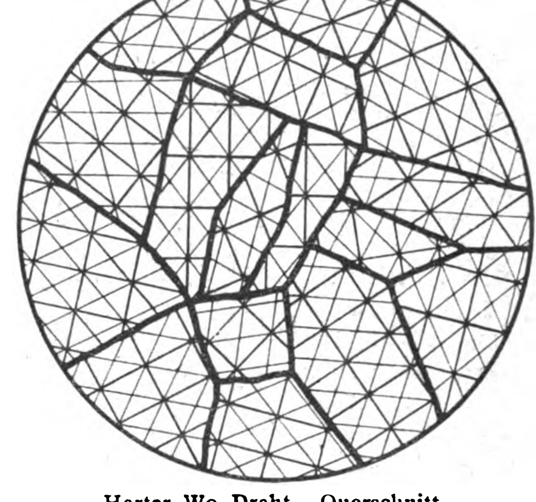


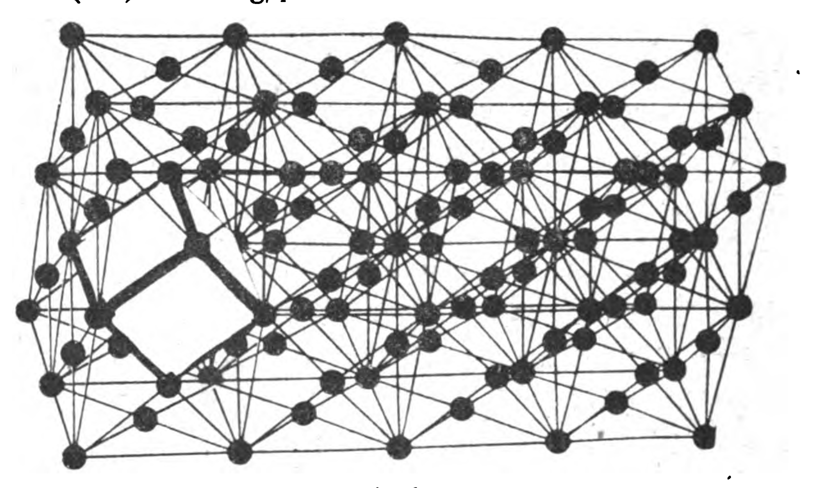
Die Einzelkristallite des gezogenen Wolframs sind fadenförmig, wie man dies an einem Längsschliff des Drahtes erkennt[3]). Auf Grund obiger Festsetzungen ist nun auch die Gitterorientierung in diesen Kristallfäden bekannt, sie kann festgelegt werden entweder durch die Angabe, daß die Elementarwürfel mit [110]-Richtungen parallel zur Fadenachse stehen, oder durch die Angabe, daß der Kristallfadenquerschnitt eine ⟨110⟩-Ebene ist. Das entsprechende Modell eines Kristallfadens findet sich in Fig. 6 abgebildet. Man erkennt die ⟨110⟩-Ebene des Querschnittes (obere Ebene) an dem Netz von Rechtecken mit ausgezogenen Diagonalen. Ein Elementarwürfel ist hervorgehoben worden, um zu zeigen, daß ein Flächendiagonalenpaar eines solchen parallel zur Kristallfadenachse steht. Hervorgehoben sei, daß die Wahl der Seitenflächen freilich willkürlich war und bloß aus Anschaulichkeitsrücksichten getroffen wurde.



⟨110⟩-Ebene im Elementarwürfel von Wo.

Fig. 5a.


Harter Wo-Draht. Querschnitt.
⟨110⟩ ⊥ ϑ; [110] // ϑ.
Fig. 5b.


Fig. 6.

Die röntgenographische Analyse hat nun weiter gezeigt, daß die Faserstruktur hartgezogener Drähte beim Anlassen verschwindet und in fast regellose Orientierung der Kristallite übergeht. Es drängt sich also die Frage auf, ob und inwiefern die beschriebene Faserstruktur gezogener Drähte — etwa der Wolframdrähte — eine Erklärung ihrer erhöhten Festigkeit bietet.

2. Es wirft ein gewisses Licht auf diese Frage, wenn man die Reißfestigkeit der gezogenen Wolframdrähte mit jener der von der Firma Pintsch hergestellten Einkristall-Wolframdrähte in Beziehung bringt. Die Reißfestigkeit von Wo-Drähten in gezogenem Zustande ist von Fink zu 330—420 kg/qmm bestimmt worden[4]). Die Reißfestigkeit von Wo-Einkristalldrähten hat Herr H. Schönborn in unserem Laboratorium bestimmt. Sie ergab sich mit einer Streuung von etwa 3 % zu 108 kg/qmm.

3. Um diese beiden Werte miteinander zu verknüpfen, muß beobachtet werden, daß die Reißfestigkeit von der kristallographischen Richtung der Beanspruchung abhängt und daß diese Richtungen in beiden Fällen verschieden sind. Im Falle des gezogenen Wo-Drahtes steht nach dem oben Gesagten die Drahtachse und hiermit auch die Richtung, nach der gerissen wird, normal zur ⟨110⟩-Ebene (Rhombendodekaeder-

fläche), also in Richtung der Würfelflächendiagonale[5]), dagegen hat das Würfelgitter in den Einkristalldrähten nach den Untersuchungen von Groß und Blaßmann[6]) variable Orientierung zur Drahtachse.

Man kann sich leicht darüber klar werden, daß ein kubisches Gitter, das nach irgendwelcher Richtung [hkl][7]) bei einer Zerreißspannung $Z_{[hkl]}$ zerreißt, bei Belastung in Richtung der Würfelflächendiagonale keinesfalls mehr als $2\,Z_{[100]}$ verträgt. Also daß

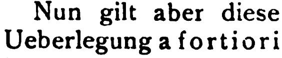
$$Z_{[100]} \leqq 2\,Z_{[hkl]} \quad (1)$$

Wir beweisen zunächst den Spezialfall

$$Z_{[110]} \leqq 2\,Z_{[100]} \quad (2)$$

wie aus Fig. 7 ersichtlich, erzeugen die entlang [110] wirkenden Kräfte (F) in Richtung von [100] Komponenten, die den $\sqrt{2}$. Teil dieser Kräfte betragen und sich auf einen Querschnitt verteilen, der $\sqrt{2}$ mal größer als der ursprüngliche ist. Auf diese Weise erzeugt eine entlang [110] wirkende Spannung eine halb so große Spannung entlang [100], und es folgt, daß das Würfelgitter entlang [110] keinesfalls höher als bis $2\,Z_{[100]}$ belastet werden kann, da es bei dieser Spannung längs einer Würfelebene abreißen muß.

Fig. 7.



Nun gilt aber diese Ueberlegung a fortiori für jede von [100] verschiedene Richtung, denn es ist [100] dadurch ausgezeichnet, daß diese Richtung mit einer (nächstgelegenen) Flächendiagonale den größtmöglichen Winkel einschließt. Je kleiner aber dieser Winkel ist, um so kleiner ist natürlich die zulässige Abweichung der zugehörigen Reißfestigkeit von $Z_{[110]}$.

Aus der hiermit bewiesenen Beziehung (1) folgt, daß für die Kristallfäden im gezogenen Wo-Draht, die nach obigen Angaben entlang [110] bis zu 430 kg/qmm vertragen, ein beliebiges $Z_{[hkl]}$ mindestens die Hälfte davon, also mindestens 215 kg/qmm, beträgt. Diese Fäden sind also aus irgendeinem Grunde fester als die Einkristalldrähte, für die $Z_{[100]}$ oben zu 108 kg/qmm angegeben worden ist.

4. Einen Grund für diese höhere Festigkeit kann man (wenn man sie nicht auf kleine Materialverschiedenheiten schieben will) darin erblicken, daß sich auch Einzelkristalle unter Wirkung mechanischer Bearbeitung verfestigen lassen, so daß man annehmen muß, daß beim Hartziehen der Wolframdrähte sich auch die Einzelkristallite verfestigen. Dies geht aus den nachfolgend mitzuteilenden Versuchen hervor, die die Herren Dr. H. Schönborn, Dr. I. Peters und cand. chem. E. v. Gomperz in unserem Laboratorium ausgeführt haben. Die demnächst erscheinenden Arbeiten dieser Herren werden alle Einzelheiten enthalten, hier sollen nur einige charakteristische Messungsreihen mitgeteilt werden, um eine vorläufige Uebersicht über die Ergebnisse zu geben.

5. Verfestigung von Wo-Kristallen während des Reißens (H. Schönborn).

Beim Reißen von Einkristall-Wolframdrähten erfolgt in einem Teil (etwa 60%) der Fälle eine sehr merkliche (bis zu 20% betragende) Verlängerung des Drahtes vor dem Durchreißen[8]). Dieses Fließen des Drahtes geht unter merklich gleichmäßiger Querschnittsverjüngung einher. Bezieht man die Reißfestigkeit auf den verjüngten Querschnitt, so tritt eine deutliche Verfestigung des Drahtes als Folge des Fließens in Erscheinung. Die so bezogene Festigkeit war im Mittel 133 kg/qmm (mit einer Streuung von etwa $\pm$ 3%), also etwa 20% mehr, als die Festigkeit der Drähte, die ohne gleichmäßige Verlängerung rissen[9]).

Die Beziehung der Reißfestigkeit auf den Endquerschnitt ist allerdings nur unter der Annahme berechtigt, daß die Querschnittsverjüngung relativ langsam erfolgte, also bereits vor dem eigentlichen Zerreißen merklich vor sich gegangen ist. Es zeigt sich in der Tat (siehe weiter unten), daß dies zutrifft, indem Einkristalldrähte durch Belastung unterhalb der Reißgrenze beliebig gedehnt werden können.

Die Verfestigung während des Reißens kann übrigens auch ohne Beziehung der Reißfestigkeit auf den Endquerschnitt bewiesen werden durch mehrfaches Reißen eines Drahtstückes. Auf diese Weise beobachtete E. v. Gomperz Verfestigung von Wolfram-Einkristalldrähten bis auf 150 kg/qmm (38%). Die nebenstehende Zusammenstellung gibt ein Beispiel für dieses Verhalten. Beim Reißen von A erhielt man die Stücke B und C. Das Stück D entstand beim Reißen von B. Z gibt die Reißfestigkeit in Kilogramm/Quadratmillimeter an. Man sieht, wie zufolge des Reißens der Querschnitt abnimmt und zugleich Z ansteigt.

6. Verfestigung von Wo-Kristallen durch Kaltrecken. (H. Schönborn).

Mehrfaches Reißen von Wo-Einkristalldrähten.

A) Durchmesser = 80 μ; Z = 106,5.

B) Durchmesser = 79,5 μ; Z = 113,7. C) Durchmesser = 74 μ; Z = 142,6.

D) Durchmesser = 72 μ; Z = 150,6.

Durch vorsichtige Belastung unterhalb der Reißgrenze gelang es, jenes gleichmäßige Fließen der Einkristalldrähte, das in manchen Fällen vor dem Reißen eintrat, herbeizuführen und systematisch zu untersuchen. Belastet man einen Einkristalldraht mit etwa 90 kg/qmm, so tritt entlang des ganzen Drahtes gleichmäßiges, gut beobachtbares Fließen ein[10]. Zwei derart kaltgereckte Drähte wurden auf ihre Reißfestigkeit untersucht. Der erste Draht ergab im Mittel 128 kg/qmm (18 % Verfestigung), der zweite im Mittel 122 kg/qmm (13 % Verfestigung). Die Stücke des letzteren Drahtes erlitten während des Reißens noch eine weitere Dehnung und Verfestigung und ergaben bei Beziehung der Festigkeit auf den Endquerschnitt im Mittel 133 kg/qmm.

7. a) Verfestigung von Wo-Kristallen durch Hartziehen; b) Anlassen verfestigter Kristalle (E. v. Gomperz).

Einkristalldrähte wurden bei Dunkelrotglut durch Diamantziehsteine gezogen, die dem Institut in dankenswerter Weise von der Auergesellschaft in Berlin geliehen worden sind. Es ergab sich:

	Durchschnittl. Verfestigung
Reißfestigkeit dreimal gezogener Drähte 134—138 kg/qmm	26 %,
Reißfestigkeit viermal gezogener Drähte 154—156 kg/qmm	42 „
Reißfestigkeit sechsmal gezogener Drähte 149—156 kg/qmm	41 „

Durch Ausglühen gelang es, die Reißfestigkeit derart verfestigter Drähte auf etwa 120 kg/qmm zu vermindern. Man kann also verfestigte Einkristall-Wolframdrähte anlassen.

8. Verfestigung von Steinsalzkristallen (J. Peters).

Weitere Versuche haben gezeigt, daß die Verfestigbarkeit von Wo-Kristallen keine isolierte Erscheinung ist. So wurde nachgewiesen, daß die Reißfestigkeit von Steinsalzprismen durch Schleifen längs der Prismenrichtung von 420 g/qmm auf 560—580 g/qmm um 30—40 % erhöht werden können. Die Tiefe, bis zu der die Verfestigung durch Längsschleifen merklich ist, beträgt etwa 1 mm; dies konnte durch sukzessives Ablösen der Außenschicht der Prismen bewiesen werden. Durch Erhitzen verfestigter Steinsalzprismen auf etwa 400 °C läßt sich die Verfestigung wieder zum größten Teil rückgängig machen.

Einige diesbezügliche Messungsergebnisse finden sich anbei zusammengestellt.

Nur Prismen, die aus dem gleichen Steinsalzkristall herausgeschnitten sind, können untereinander verglichen werden. Eine Gruppe solcher Prismen wird durch je einen Buchstaben gekennzeichnet, der in der Spalte „Kristall" steht. Abmessungen der Prismen sind in Millimeter angegeben, die Reißfestigkeit (Z) in Gramm pro Quadratmillimeter. Die Tabelle 1 zeigt die verfestigende Wirkung des Schleifens längs der Prismenrichtung. Querschleifen bewirkt eine geringe Entfestigung. Der Ablösungsversuch (Tabelle 2) zeigt, daß die Verfestigung mindestens 0,5 mm tief eindringt. Die Wirkung

Tabelle 1.

Verfestigung von Steinsalzprismen durch Längsschleifen.

Unbearbeitet			Längs geschliffen				Quer geschliffen			
Kristall	Querschnitt	Z	Kristall	Querschnitt	Z	Aenderung %	Kristall	Querschnitt	Z	Aenderung %
D	rund, Durchm. = 4.8	510	D	rund, Durchm. = 4,8	637	+ 25	D	rund, Durchm. = 4,8	467	— 8,5
Y	„ „ = 4,0	494	Y	„ „ = 4,0	610	+ 24				
U	„ „ = 4,0	444	U	„ „ = 4,0	556	+ 25				
P	rechteckig 2,2 : 2,2	463	P	rechteckig 2,0 : 2,2	600	+ 30				
P	1,6 : 1,8	489	P	1,6 : 1,5	625	+ 28				
P	1,6 : 1,8	505	P	1,6 : 1,6	656	+ 30				
				[1,6 : 1,6	448]					
Q	2 5 : 2 5	507	Q	2 5 : 2,5		+ 23		rechteckig 2.5 : 2.5	488	— 4
Q	2.5 : 2.5	500	Q	[2.5 : 2,5	482]			2,5 : 2,5	485	— 3
Q	2.5 : 2 5	490						2,5 : 2,5	482	— 2
Y	2,5 : 2 5	505	Y	2,5 : 2,4	645	+ 28				
Y	2,5 : 2,5	492	Y	2,4 : 2,4	683	+ 39				
Y	2,5 : 2,5	518								

Tabelle 2.

Wirkung der Abtrennung der Oberflächenschicht nach Verfestigung.

Kristall	Unbearbeitet	Längs geschliffen		Festigkeit bei abnehmendem Querschnitt					
	Z	Durchmesser	Z	Durchmesser	Z	Durchmesser	Z	Durchmesser	Z
T	514	4,0	631	3,6	598	3,2	570	3,0	531
U	501	4,0	613	3,8	564	3,2	533		
V	491	4,0	598	3,6	532	3,4	512	3,0	514

Tabelle 3.

Einfluß des Anlassens auf verfestigte Steinsalzkristalle.

Kristall	Unbearbeitet	Längs geschliffen		Angelassen	Uebrigbleibende Verfestigung
	Z	Z	Verfestigung %	Z	%
R	512	593	14	521	2
		593	14	511	0
		[518]	—	520	2
Q	499	623	25	511	2,5

des Anlassens (Tabelle 3) ist unverkennbar. Ueber eine große Zahl ähnlicher Versuche wird Herr Dr. I. Peters demnächst berichten.

9. Nachtrag bei Niederschrift des Vortrages.

Einige Versuchsresultate seien hier noch zugefügt, auf die vom Vortragenden in der Diskussion Bezug genommen worden ist. Die nachfolgenden Resultate entnehme ich der Arbeit von Herrn Dr. I. Peters.

a) Steinsalzprismen können durch dauernde Biegungsbeanspruchung verfestigt werden; z. B.:

Kristall	Biegungsfestigkeit in Gramm pro Quadratmillimeter	
	unbearbeitet (K_B)	nach Biegungsbeanspruchung während etwa 50 Stunden, mit etwa 80 % K_B
D . . .	1178	1466
P . . .	1031	1288
Ξ . . .	1285	1580

b) Steinsalzprismen können durch Pressung verfestigt werden; z. B.:

Kristall	Biegungsfestigkeit in Gramm pro Quadratmillimeter	
	unbearbeitet	etwa 48 Stunden gepreßt mit etwa 40 kg/qmm
Δ	1079	1376

c) Optische Wirkung der Verfestigung. Der diesbezügliche Befund lautet: ein in Richtung der Reißachse beobachtetes unbearbeitetes Stück zeigte kleine, unregelmäßige, auf der ganzen Platte verteilte Spannungen. Ein längsgeschliffenes Stück (d = 4,8 mm) zeigt am Rande bis etwa 1 mm Tiefe erheblich mehr Spannungen, deren Charakter sich als einachsig-negativ erweist.

d) Bemerkt sei noch, daß es nicht nur für Wolfram zutrifft, daß die Festigkeit der Einzelkristalle viel geringer ist als jene der hartgezogenen Drähte. So fand Herr Dr. H. Schönborn, daß Zinkeinkristalldrähte, — die nach einer Methode hergestellt wurden, die sich an die Anordnung von J. Czochralski[11]) zur Bestimmung der Kristallisationsgeschwindigkeit anlehnte[12]) — im Mittel bei 4 kg/qmm rissen, wogegen die Festigkeit harter Zinkdrähte bis zu 25 kg/qmm beträgt.

Aehnliche Beobachtungen machte Herr von Gomperz an Einkristalldrähten von Zinn.

Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie, Physikalisch-Chemische Abteilung.

1) Siehe Becker, Herzog, Jancke, Polanyi, Zeitschr. f. Physik 5, 61 (1921). — 2) Siehe Ettisch, Polanyi, Weißenberg, Zeitschr. f. Physik 7, 181 (1921). — 3) Vgl. etwa Z. f. Elektroch. 23, 121 (1917). — 4) Chem. News 104, 34 (1911). — 5) Kristallographische Richtung [110]. — 6) Groß und Blaßmann, N. Jahrb. f. Mineralogin 42, 728 (1917). — 7) Kristallographische Richtung mit dem Indizestripel hkl. — 8) Die oben angegebene Zahl 108 kg/qmm bezieht sich auf die Fälle, bei denen merkliche Verlängerung nicht eintrat. Auch in diesen Fällen waren meistens unmittelbar an der Reißstelle Fließkegel zu beobachten. — 9) Die auf den Anfangsquerschnitt bezogene Reißfestigkeit betrug bei den Drähten, die beim Reißen eine Verlängerung erlitten, 112 kg/qmm ± 3,5 %. — 10) Herr Schönborn machte dabei die interessante Beobachtung, daß die Fließgeschwindigkeit ziemlich genau proportional $\frac{1}{S} e^{S}$ (S = Spannung) ist. — 11) Zeitschr. f. physik. Chemie 92, 219 (1916). — 12) Die Drähte verdanke ich Herrn Dr. Frey.

Herr Privatdozent Dr. Erich Tiede-Berlin:

AUFFINDUNG UND DARSTELLUNG DER MAGNESIUMSULFIDPHOSPHORE[1]).

(Nach gemeinsamen Versuchen mit Herrn Friedrich Richter, Berlin.)

Aus der zweiten Gruppe des periodischen Systems sind die Sulfide der Elemente Calcium, Barium, Strontium sowie das des Zinks als Grundmassen stark phosphoreszenzfähiger Systeme seit langem bekannt und durch Lenards klassische und grundlegende Arbeiten wissenschaftlich durchforscht. Die von W. Biltz gelegentlich entdeckte Phosphoreszenzfähigkeit von Berylliumsulfid harrt noch der näheren Untersuchung.

1) Die ausführliche Veröffentlichung findet an anderer Stelle statt.



Vom Magnesiumsulfid waren bisher trotz mehrfacher Versuche solche Phosphore nicht zu erhalten gewesen, obwohl der Verfasser bereits vor einigen Jahren über die prinzipielle Beobachtung sehr schwach phosphoreszierender Magnesiumsulfidpräparate berichten konnte.

Durch Anwendung eines besonderen Reduktionsverfahrens mit Hilfe von Schwefelkohlenstoff ist es jetzt gelungen, ausgehend von reinstem Magnesiumsulfat unter Zusetzung der für die Entwicklung der Phosphoreszenzfähigkeit notwendigen geringen Metallmengen, stark phosphoreszierende, nach physikalischen Eigenschaften wohldefinierte Magnesiumsulfidpräparate darzustellen. Es konnte der Wismut-, der Antimon- und der Mangan-Magnesiumsulfidphosphor demonstriert werden. Die in violetter, goldgelber und dunkelroter Phosphoreszenzfarbe nachleuchtenden Präparate entsprechen in jeder Beziehung den bekannten Lenardschen Erdalkaliphosphoren.

Herr Prof. Dr. G. Meyer-Freiburg:

ÜBER DIE MOLEKULARREFRAKTION EINIGER GESCHMOLZENER SALZE UND DEREN DISSOZIATIONSGRAD.

Nach Versuchen von Dr. Heck.

Die Bestimmung der Molekularrefraktion erfordert die Messung von Brechungsexponenten und Dichten. Für die erstere Größe liegen bis jetzt noch keine Bestimmungen vor; es ließ sich aber die Methode der Autokollimation so ausbilden, daß Brechungsexponenten von geschmolzenen Salzen bis auf eine Einheit der dritten Dezimale gemessen werden konnten. Das Prinzip der Methode besteht darin, daß man ein Prisma aus der flüssigen Salzschmelze herstellt, indem man das Salz schmilzt in einer breiten Schale, auf deren ebenem Boden ein Planspiegel befestigt ist. Neigt man die Schale und damit den Spiegel gegen den Horizont, so begrenzen die horizontale Oberfläche der Schmelze und der Planspiegel ein Flüssigkeitsprisma. Läßt man einen Lichtstrahl, derartig geneigt, die Flüssigkeitsoberfläche (Fig. 8) treffen, daß er an dem Planspiegel in sich selbst reflektiert wird, so kann man den Brechungsexponenten bestimmen, wenn der Neigungswinkel φ der Spiegelnormale und $\varphi + x$ des einfallenden Strahles gegen die Vertikale bekannt sind, nach der Formel

$$n = \frac{\sin(\varphi + x)}{\sin \varphi},$$

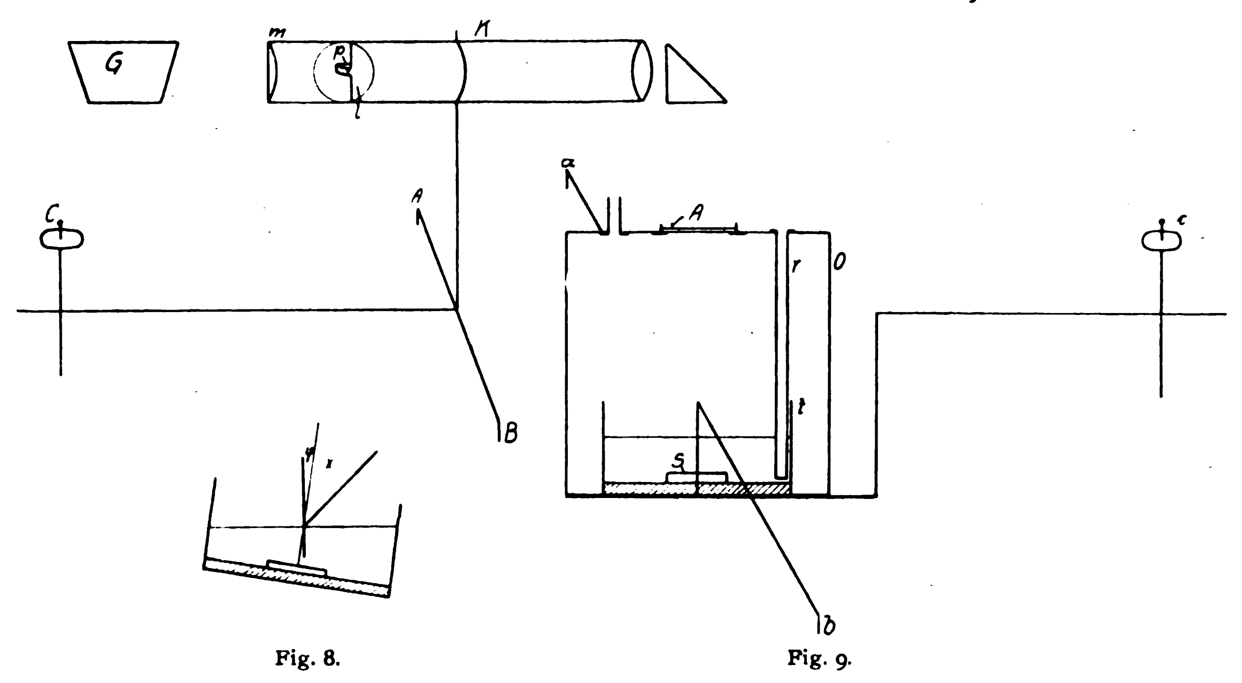


Fig. 8. Fig. 9.

oder für kleine Winkel

$$n = \frac{\varphi + x}{\varphi}.$$

Als Spiegel dienten kreisförmige Scheiben aus einer Gold-Kupfer-, einer Gold-Silberlegierung und reinem Silber, welche auf einer Seite plangeschliffen und hochglanz poliert waren und Bilder frei von Verzerrungen lieferten. Die Spiegel wurden auf dem 3 mm dicken Boden eines Silbertiegels von 5 cm Durchmesser und 2,5 cm Tiefe dadurch befestigt, daß man sie

mit silbernen Vorreibern in einer kreisförmigen Ausdrehung von 16 mm Durchmesser festhielt.

Der Tiegel *t* wurde erhitzt in einem elektrischen Ofen *O*, Fig. 9, welcher aus einem 7 cm langen Eisenrohr von 7 cm Durchmesser bestand, dessen Mantel eine Bewicklung von Nichromdraht trug. Das untere Rohrende war durch einen fest eingefügten Boden, das obere Ende durch eine Ueberfangschraube geschlossen, deren Endplatte durchbrochen war durch ein Einblickfenster *f* (planparallele Glasplatte in Ringfassung), ein Gaszuführungsrohr und ein zur Aufnahme des Thermometers am inneren Ende geschlossenes Silberrohr *r*, welches bis in die flüssige Schmelze hineinragte. Auf dem Boden des Ofens stand der Silbertiegel. Der Ofen war in einem eisernen **T**-förmigen Rahmen im Schnittpunkt der beiden **T**-Striche so aufgehängt, daß die Zylinderachse nahezu vertikal war. Die beiden kurzen Arme des **T** ruhten auf Steinen, während durch das Ende des langen Armes eine ebenfalls auf einem Stein ruhende Schraube mit geteiltem Kopfe geführt war, mittels deren man die Neigung des Ofens ändern konnte.

Die erforderlichen Winkelmessungen geschahen mittels eines Kollimators *K*, der in nahezu horizontaler Lage auf einem **T**-Gestell befestigt war durch einen im Schnittpunkt der **T**-Linien stehenden Stab. Die kurzen Arme des **T** ruhten bei *A* und *B* auf Steinen; in den langen Arm des **T** war eine Meßschraube *C* mit einem in 100 Teile geteilten Kopfe eingesetzt. Die Schraube ermöglichte meßbare Veränderungen der Steigung des Kollimators, wobei der Apparat sich um die Linie *AB*, welche die Auflagen der beiden kurzen **T**-Arme verband, als Achse drehte. Der Kollimator war ein Fernrohr, vor dessen Objektiv ein total reflektierendes Prisma die Sehrichtung nach abwärts verlegte. In der Brennebene befand sich ein Okularspalt *l*, der durch ein Okular *m* beobachtet wurde, und vor diesem war ein geradsichtiges Prismensystem *G* angebracht. Die Hälfte des Okularspaltes war mit einem total reflektierenden Prisma *p* bedeckt, durch welches von der Seite her Licht in das Fernrohr eingeleitet wurde. Kollimator und elektrischer Ofen waren so aufgestellt, daß man durch das vor dem Objektiv befindliche Reflexionsprisma in den im Ofen liegenden Spiegel hineinsah. Der ganze Apparat stand erschütterungsfrei auf einem untermauerten Sandsteintisch, auf welchem die die **T**-Arme tragenden Steine aufgegipst waren. Durch ein in der Dissertation des Herrn Heck ausführlich beschriebenes Verfahren war erreicht, daß durch Bewegung der beiden Schrauben *c* und *C* an den langen Armen der beiden **T**-Gestelle sowohl die Normale des in dem Ofen liegenden Spiegels, als auch der aus dem Kollimator nach unten austretende Strahl sich in derselben vertikalen Ebene bewegten. Messungen wurden so ausgeführt, daß man das Spiegelbild der durch *p* beleuchteten Hälfte des Okularspaltes durch den freien Teil desselben beobachtete. Einstellungen auf die Flächen von vier Prismen mit anderweitig gemessenen kleinen brechenden Winkeln von $0^0 56' 26''$; $1^0 54' 43''$; $2^0 46' 30''$; $3^0 49' 7''$ lehrten, daß die Anzahl der Schraubenumdrehungen proportional war der dadurch bebewirkten Aenderung der Neigung des Kollimators. Der Wert einer Schraubenumdrehung beträgt rund $5',8$.

Zur Messung eines Brechungsexponenten wurde zunächst an die Stelle des elektrischen Ofens ein Quecksilberhorizont gebracht und die Einstellung der Meßschraube ermittelt, welche Selbstspiegelung des Spaltes *l* hervorrief. Der aus dem Prisma *P* austretende Strahl verlief dann vertikal. Der alsdann eingesetzte Ofen wurde mittels der Schraube *c* geneigt und durch Bewegung der Meßschraube *C* Selbstspiegelung am Spiegel *s* aufgesucht; Winkel φ. Schließlich wurde durch das geöffnete Einblickfenster festes Salz in den Tiegel *t* gebracht und nach geschehener Schmelzung durch weitere Neigung des Kollimators wiederum Selbstspiegelung herbeigeführt; Winkel x. Benutzt wurden als Lichtquellen die Hg-Bogenlampe und eine mit Effektkohle gespeiste Bogenlampe und die Brechungsexponenten, gemessen für die Wellenlängen 643,9, 589,3, 585,7, 579,1, 558,9 und 546,1 $\mu\mu$. Die diesen Wellenlängen entsprechenden Spaltbilder wurden voneinander getrennt mittels des vor dem Okular angeordneten geradsichtigen Prismensystems *G*. Versuche ohne Salzfüllung zeigten, daß die Temperaturerhöhung eine Aenderung in der Lage des Spiegels nicht bewirkte, und Versuche mit destilliertem Wasser lehrten, daß eine Genauigkeit bis auf eine Einheit der dritten Dezimale erreicht wurde. Die Untersuchung erstreckte sich auf Schmelzen von $NaNO_3$, KNO_3, NaOH, KOH, deren Brechungsexponenten für Na-Licht[1]) zwischen den Temperaturen 320^0 und 440^0 in den Kolumnen I der Tabelle 1 ausgeführt sind.

In KNO_3 und $NaNO_3$ bewährte sich am besten der Spiegel aus reinem Silber, während in geschmolzenem KOH und NaOH nur der Spiegel aus Gold-Kupferlegierung brauchbar war, dessen Politur der Schmelze aber auch nicht länger als 30 Minuten Widerstand leistete. KOH und NaOH wurden untersucht, während ein Strom von H_2 durch den Ofen ging, um Carbonatbildung zu verhüten. Die Kolumnen II enthalten die Dichten der Salzschmelzen, welche für $NaNO_3$ und KNO_3 aus den Beobachtungen von F. M. Jaeger[2]) entnommen sind. Zur Bestimmung der spezifischen Gewichte von geschmolzenem NaOH und KOH schmolz man



Tabelle 1.

t	NaNO₃ I	NaNO₃ II	NaNO₃ III	KNO₃ I	KNO₃ II	KNO₃ III	NaOH I	NaOH II	NaOH III	KOH I	KOH II	KOH III
	n	d	$\frac{M}{d}\frac{n^2-1}{n^2+2}$	n	d	$\frac{M}{d}\frac{n^2-1}{n^2+2}$	n	d	$\frac{M}{d}\frac{n^2-1}{n^2+2}$	n	d	$\frac{M}{d}\frac{n^2-1}{n^2+2}$
320	1,430	1,901	11,50	—	—	—	1,433	1,90	5.46	—	—	—
340	1,427	1,887	11,58	1,429	1,867	13.97	1,430	1,89	5,45	—	—	—
360	1,422	1,874	11,54	1,420	1,852	13,83	1,428	1,88	5,45	—	—	—
380	1,420	1,850	11,64	1,414	1,837	13,77	1,427	1,87	5,47	1,422	1,87	7,63
400	1,414	1,847	11,52	1,408	1,822	13,71	1,424	1,86	5,48	1,419	1,85	7,66
420	1,410	1,831	11,51	1,399	1,806	13,56	1,423	1,85	5,48	1,416	1,83	7,69
440	1,407	1,820	11,51	—	—	—	1,421	1,84	5.49	1,413	1,81	7.73
		Mittel	11,54									
		$NaNO_3$ + $NaNO_3$	11,75 / 11,41		KNO_3	14,09		$NaOH$ + $NaOH$	5,37 / 5.03		KOH	7,71

eine abgewogene Menge in einer Messinghülse im elektrischen Ofen, hielt die Schmelze etwa 15 Minuten auf der gewünschten Temperatur und schreckte dann die Hülse in kaltem Wasser ab. Die Schmelze erstarrt bei festgehaltenem äußeren Umfange und bildet an der Oberfläche einen tiefen Einzugskegel[3]), dessen Volumen durch Füllung mit Paraffinöl aus einer Bürette gemessen wird. Das Volumen der erstarrten Schmelze folgt aus deren spezifischem Gewicht, welches mit dem Pyknometer unter Paraffinöl ermittelt wurde. Man erhält so das Volumen der flüssigen Schmelze und durch Verbindung mit dem absoluten Gewicht deren Dichte. In Kolumne III sind die Werte der Molekularrefraktionen zusammengestellt, welche sich als von der Temperatur nahezu unabhängig erweisen. Unter den Kolumnen III stehen die Molekularrefraktionen, welche aus den Atomrefraktionen für D: Hydroxylsauerstoff 1,521, Wasserstoff 1,051, NO_3 8,95, Na (nicht ionisiert) 2,80, Na˙[1]) (ionisiert) 2,46 berechnet sind. Die Atomrefraktion des K 5,14 folgt aus dem von Gladstone gegebenen Werte $A\frac{n-1}{d} = 8{,}0$. Verschiedene Atomrefraktionen für ionisiertes und nicht ionisiertes K sind nicht bekannt. Der Wert 8,0 ist weniger zuverlässig als die oben gegebenen Zahlen. Die korrosiven Eigenschaften der Hydroxyde bedingen, daß die an deren Schmelzen angestellten Beobachtungen weniger genau sind als die an den Nitraten vorgenommenen Messungen. Trotzdem liegen die berechneten und die gemessenen Werte der Molekularrefraktionen nahe beieinander. Zu einem Vergleiche beider Werte eignet sich besonders die Beobachtungsreihe für $NaNO_3$, welche die beste der mitgeteilten ist. Das Mittel der gefundenen Werte 11,54 liegt zwischen den für ionisiertes und nicht ionisiertes Na geltenden berechneten Werten, und diese Tatsache deutet darauf hin, daß ein Teil des Na im Ionenzustande vorhanden ist. Zieht man von dem Mittel sämtlicher Molekularrefraktionen die des NO_3 ab, so ergibt sich für die Atomrefraktion des Na 2,59, und setzt man diesen Wert aus den für Na und Na˙ geltenden Werten 2,80 und 2,46 additiv zusammen, so findet man, daß 61,7 % des gesamten Na im Ionenzustande sich befinden oder der Dissoziationsgrad 0,617 beträgt. Für KNO_3 läßt sich dieselbe Betrachtung nicht durchführen, da die Atomrefraktionen des ionisierten und nicht ionisierten K unbekannt sind. Eine weitere Verfeinerung der Messung der Brechungsexponenten scheint einen Weg zu öffnen zur Untersuchung der Dissoziation von Salzschmelzen.

Freiburg i. Br., Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

1) Brechungsexponenten für die übrigen Wellenlängen sind von Herrn Dr. Heck mitgeteilt. Dissertation, Freiburg 1921. — 2) F. M. Jaeger, Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chemie **101**, 184 u. 189 (1917). — 3) von Hevesy: Ueber die schmelzelektrolytische Abscheidung der Alkalimetalle aus Aetzalkalien und die Löslichkeit dieser Metalle in der Schmelze. Dissertation, Freiburg i. B. 1908, S. 8. Z. f. Elektroch. **15**, 530 (1909). G. Meyer: Die Entstehung der isländischen Schildvulkane. Neues Jahrbuch für Mineralogie 1918, S. 58. — 4) Brühl und Schröder: Ueber Salzbildungen in Lösungen, insbesondere bei tautomerisierbaren Körpern. Zeitschr. f phys. Chemie **50**, 26 (1904).

Herr Dr. Franz Skaupy-Berlin:

ÜBER DEN GEGENWÄRTIGEN STAND DER FRAGE NACH DEM MOLEKULARZUSTAND IN QUECKSILBER GELÖSTER METALLE.

§ 1. Die Frage nach dem Molekularzustand in Quecksilber gelöster Metalle beschäftigt die Wissenschaft seit etwa 30 Jahren. Als nämlich van 't Hoff die Gesetze für verdünnte Lösungen aufgestellt hatte, war es naheliegend, sie auch für Lösungen dieser Art zu prüfen. Hier war



jedoch ihre Gültigkeit keinesfalls selbstverständlich, der elementare und zugleich metallische Charakter der Komponenten einer solchen Lösung ließ ebenso andere Gesetze als möglich erscheinen. Die grundlegenden Untersuchungen von Ramsay, G. Meyer und Tammann zeigten, daß die van t'Hoffschen Gesetze wenigstens in großen Zügen auch hier richtig sind, und seitdem galt der Satz, daß die gelösten Metalle in verdünnter Lösung im wesentlichen einatomig oder aber (nach Haber) als Hydrargyrate vorhanden seien, die nur ein Atom des gelösten Metalles im Molekül enthalten. Hierdurch war sozusagen die Grobstruktur dieser Lösungen festgelegt.

Im ersten Jahrzehnt dieses Jahrhunderts setzten dann die Versuche anderer Forscher, insbesondere amerikanischer, ein, die Abweichungen vom einatomigen Zustand, vor allem bei konzentrierten Lösungen, sowie die Hydrargyratbildung aufzuklären. Doch kommt noch im Jahre 1919 einer der besten Kenner des Gebietes, Th. W. Richards [Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 1732 (1919)], zu dem Schlusse, daß eine Klärung der Verhältnisse nicht vollständig geglückt sei.

Charakteristisch für die Betrachtungsweise aller dieser Forscher ist die Tatsache, daß sie die aus dem metallischen Zustand dieser Lösungen sich ergebenden Folgerungen auch dann nicht berücksichtigten, als die Elektronentheorie der Metalle bereits allgemeines Interesse gefunden hatte. Da die freien Elektronen ebenso als selbständige Molekelart angesehen werden müssen, wie jedes andere Atom oder Ion, und daher ihren Einfluß auf chemische Gleichgewichte zwischen den anderen Molekelarten ausüben müssen, läßt sich diese Nichtberücksichtigung nur dann rechtfertigen, wenn man für sie stillschweigend besondere Gesetze annimmt oder aber ihre Konzentration für so klein erachtet, daß sie keinen wesentlichen Einfluß ausüben können. Es ist aber ebensogut denkbar, die den Molekulargewichtsfragen solcher Lösungen noch anhaftende Unklarheit gerade auf die Elektronenspaltung zurückzuführen.

§ 2. Es erscheint zweckmäßig, zusammenzustellen, welche Molekelarten in Lösungen der betrachteten Art überhaupt möglich sind. Das reine Lösungsmittel kann enthalten:

1. Neutrale Molekel: Hg_n, $n = 1, 2, 3 \ldots$
2. Positive Ionen verschiedener Wertigkeit: $Hg_n^{\cdot}$.
3. Elektronen.
4. Negative Ionen verschiedener Wertigkeit: Hg'_n.

Der gelöste Stoff kann bilden:

1. Neutrale Molekel: M_n.
2. Neutrale hydrargyrisierte Molekel: $M_m Hg_n$ $m = 1, 2, 3 \ldots$
3. Positive Ionen $M^{\cdot}_n$ verschiedener Wertigkeit.
4. Positive hydrargyrisierte Ionen verschiedener Wertigkeit: $M_m Hg^{\cdot}_n$.
5. Elektronen.
6. Negative Ionen verschiedener Wertigkeit: M'_m und $M_m Hg'_n$. Weitere Variationen ergeben sich daraus, daß die Ladung bei den hydrargyrisierten Ionen sowohl am gelösten Metall als an den Lösungsmittelatomen haften kann.

Es ist zu beachten, daß Moleküle und Ionen höherer Atomzahl offenbar kolloidalen Charakter annehmen können. Die bei den Amalgamen der Alkali- und Erdalkalimetalle beobachtete hohe innere Reibung erinnert sehr an die gleiche Eigenschaft kolloidaler wässeriger Lösungen bestimmter Dispersitätsgrade.

Es darf unentschieden bleiben, ob die den Ionen gelöster Stoffe anhaftende Hülle des Lösungsmittels zum Molekül gehörig aufzufassen ist.

§ 3. Die Methoden, welche zur Ermittlung des Molekularzustandes der gelösten Metalle Anwendung fanden, sind im wesentlichen dieselben wie bei anderen Lösungen: Bestimmung der Dampfdruckerniedrigung, der Siedepunkterhöhung, der Gefrierpunktserniedrigung. Spezifisch für Amalgame ist die Bestimmung des Molekulargewichtes aus der Messung der elektromotorischen Kraft von Konzentrationsketten, welche als Elektroden zwei Amalgame verschiedener Konzentration und als Elektrolyt ein Salz des im Quecksilber gelösten Metalls besitzen. (Zusammenstellung der Literatur über solche Ketten bis 1907 bei Richards und Forbes, Zeitschr. f. physik. Chemie **58**, 683). Weiterhin ist die Diffusion von Metallen in Quecksilber (Smith, Zeitschr. f. anorg. Chemie **88**, 161), die innere Reibung von Amalgamen (Fenninger, Dissertation, Freiburg 1914, S. 38), die elektrische Leitfähigkeit und die Ueberführungszahl flüssiger Amalgame (Skaupy, siehe den zusammenfassenden Vortrag, Physik. Zeitschr. **1920**, 597, und Zeitschr. f. Physik **3**, 178) zu Schlüssen über den Molekularzustand benutzt worden, endlich auch andeutungsweise die chemischen Gleichgewichte zwischen flüssigen Amalgamen und wässerigen Salzlösungen (z. B. Smith, Zeitschr. f. anorg. Chemie **58**, 381).

Bei konzentrierteren Lösungen treten erhebliche Abweichungen von den einfachen Gesetzen verdünnter Lösungen auf, wie an sich zu erwarten. Besondere Aufmerksamkeit hat das Verhalten einiger Metalle gefunden, für welche sich Molekulargewichte ergaben, welche wesentlich kleiner ausfielen als das Atomgewicht. Für die Erklärung solcher Abweichungen kommen eine Anzahl von Ursachen in Betracht, deren Berücksichtigung zum Teil rechnerisch versucht worden ist, wie: Hydrargyratbildung, Vorhandensein einer merklichen Verdünnungswärme des



Amalgams, abnormale osmotische Drucke, die nicht den Gasgesetzen entsprechen, Elektronenspaltung des Lösungsmittels wie des gelösten Stoffs, endlich vielleicht auch eine schon bei geringen Konzentrationsänderungen bemerkliche Aenderung dessen, was man als Natur des Lösungsmittels bezeichnet. Das hohe Atomgewicht des Lösungsmittels bewirkt bei Hydrargyratbildung eine schon bei geringeren Konzentrationen starke Verringerung der wirksamen Menge des Lösungsmittels, im Gegensatz zu den etwa bei wässerigen Lösungen herrschenden Bedingungen. Es führt auch bei gleichem Prozentgehalt zu höheren Massenkonzentrationen und begünstigt so abnorme osmotische Drucke (über beide Punkte siehe Beckmann und Liesche, Zeitschr. f. anorg. Chemie **89**, 177 u. 178).

Die Hydrargyratbildung wird stets ein niedrigeres scheinbares Molekulargewicht bedingen, und dasselbe dürfte man auch von der Elektronenspaltung des gelösten Stoffes in konzentrierteren Lösungen sagen können. Dagegen kann die Verdünnungswärme je nach ihrem Vorzeichen sowohl Erhöhung als Erniedrigung bewirken, wie aus der später mitgeteilten Cadyschen Formel zu ersehen ist.

§ 4. Die Berücksichtigung der freien Elektronen bei der Ermittlung des Molekularzustandes setzt voraus, daß man sich über ihre Wirkung allgemeine Vorstellungen bildet. Die einfachste mögliche ist die, daß sie den Gesetzen idealer Gase gehorchen und einen entsprechenden osmotischen Druck besitzen und daher in die chemischen Gleichgewichtsbeziehungen ebenso eingehen wie eine andere Molekelart. Wenn man die bisherigen Resultate der Elektronentheorie der Metalle betrachtet, muß man sagen, daß das einzige quantitative Resultat in dem Sinne, daß es gelungen ist, eine experimentell bestimmbare Größe dem Zahlenwert nach richtig zu ermitteln, die Berechnung der Konstante des Wiedemann-Franzschen Gesetzes ist. (Anmerkung: Die in der Diskussion erwähnte Theorie von Borelins ist noch etwas jung und bisher nicht exakt durchgeführt.) Daß diese Berechnung bisher nur unter der Annahme der Gültigkeit der Gasgesetze gelang, spricht sehr für diese Annahme. Das wenigstens scheinbare Fehlen einer spezifischen Wärme der Elektronen, sowie das Verhalten der Metalle bei tiefen Temperaturen wurde jedoch als gewichtiger Grund gegen diese Auffassung ins Feld geführt. Ein Fehlen der spezifischen Wärme der Elektronen scheint mir aber bisher nicht sicher festzustehen. Für genügend hohe Temperaturen, bei denen der Quanteneffekt unmerklich wird, kann man, wie ich früher [Verh. d. Deutsch. phys. Ges. **17**, 269 (1915)] gezeigt habe, annehmen, daß auch die positiven Ionen im Gaszustande sich befinden, also nur den Energieinhalt $\frac{3}{2}RT$ besitzen, der sich mit dem ebenso großen der Elektronen zu $3RT$ ergänzt, daß also ein dissoziiertes Metall sich von einem nicht dissoziierten in der spezifischen Wärme nicht unterscheidet. Diese Vorstellung läßt sich für tiefe Temperaturen dahin ergänzen, daß Ionen und Elektronen zwar wie ein Gas frei sind, aber von dem Kristallgitter der nicht dissoziierten Atome infolge des unmittelbaren Energieaustausches den dem Quanteneffekt beim Gitter entsprechenden Energieinhalt aufgedrängt bekommen. Es wird daher im folgenden die Möglichkeit, daß die Gasgesetze gelten, wenigstens in Betracht gezogen.

In diesem Zusammenhang möchte ich gegen die u. a. von Lindemann vertretene Auffassung, daß die Elektronen im festen Metall ein selbständiges Gitter bilden, einen, wie mir scheint, ziemlich zwingenden Einwand machen. Es ist bekannt, daß die Leitfähigkeit vieler Metalle in festem Zustand beim Schmelzpunkt ein einfaches Vielfaches von der in flüssigem ist. Eine solche Regelmäßigkeit ist nicht zu verstehen, wenn der Zustand der Elektronen im flüssigen Metall ein prinzipiell anderer ist als im festen. Nun läßt sich aber im flüssigen Metall ein Elektronengitter nicht gut denken.

Für die Betrachtung flüssiger Metalle scheint mir eine andere, von Nernst geäußerte Auffassung wichtiger zu sein, die Annahme, daß die Elektronen den Zustand eines entarteten Gases besitzen. Man kann nach den Formeln für die Gasentartung den osmotischen Druck der Elektronen berechnen und verhältnismäßig einfache Gleichgewichtsgesetze für die Elektronenspaltung aufstellen. Auf die Leitfähigkeitsänderung des Quecksilbers durch aufgelöste Metalle im Sinne meiner früheren Arbeiten angewandt, ergeben sie auswertbare Näherungsformeln, die der experimentellen Prüfung zugänglich sind, worauf ich gegebenenfalls bei späterer Gelegenheit zurückkomme.

§ 5. Ich gehe dazu über, die wichtigsten Untersuchungen etwas eingehender zu besprechen.

Wie schon erwähnt, hatten die Untersuchungen von Ramsay über die Dampfdruckerniedrigung und die Tammanns über die Gefrierpunktserniedrigung Abweichungen von der Einatomigkeit sowohl im Sinne einer Polymerisierung als einer Hydrargyratbildung ergeben. Beckmann und Liesche (l. c.) haben durch Bestimmung der Siedepunktserhöhung die Verhältnisse weiter geklärt. Sie schließen für die Alkalimetalle und Erdalkalimetalle, andeutungsweise auch für Thallium, auf die Bildung quecksilberreicher Hydrargyrate, welche ein Atom des gelösten Metalles im Molekül enthalten, im allgemeinen bekannten, festen Verbindungen

entsprechend, für die meisten Schwermetalle dagegen auf Einatomigkeit ohne Anlagerung von Quecksilber, bei Zinn, Blei und Zink auf deutliche Assoziation.

Hildebrand und Eastman [Transactions of the Americ. Electrochem. Soc. **22**, 319, 325 (1912); Journ. of the Americ. Chem. Soc. **36**, 2020 (1914); **37**, 2452 (1915); Hildebrand u. Mitarbeiter, ibid. **42**, 545 (1920)] haben genaue Dampfdruckmessungen an flüssigen Amalgamen angestellt und unter Verwendung der Raoult-Dolezalekschen Dampfdruckformel für physikalische Gemische daraus Schlüsse über den Zustand des gelösten Metalls gezogen, die im wesentlichen mit den aus den elektromotorischen Kräften von Konzentrationsketten gewonnenen Resultaten, von denen noch die Rede sein wird, gut übereinstimmen. Für Zinn, Blei, Zink, desgleichen für Wismut und Gold wird Assoziation, für Silber, wenigstens bei der untersuchten, nicht sehr hohen Konzentration, Einatomigkeit gefunden, für Thallium Molekeln $TlHg_6$ in verdünnten, $TlHg_2$ in konzentrierten Lösungen, für Kadmium Molekeln Cd und CdHg.

Aus Messungen an Konzentrationsketten hat zuerst G. Meyer für eine Anzahl von Metallen die Einatomigkeit festgestellt. Meyers Methode wurde später von Th. W. Richards und Mitarbeitern [Zeitschr. f. physik. Chemie **58**, 683 (1907); **72**, 129 u. 165 (1910)] zu größter Präzision auch für die verdünntesten Amalgame ausgebildet. Richards kommt zu dem wichtigen Ergebnis, daß bei genügender Verdünnung die Amalgame sich genau so verhalten, als wären die gelösten Metalle einatomig und folgten exakt den Gesetzen idealer Gase. Dieses Resultat verdient besondere Beachtung für die Frage der Elektronenabspaltung der gelösten Metalle. Man könnte es leicht als Beweis gegen eine solche Abspaltung ansehen. Eine einfache Rechnung zeigt jedoch, daß die Vermehrung der Anzahl gelöster Molekeln, welche durch Auflösung eines Metalls in Quecksilber eintritt, wenn man letzteres selbst als verdünnte Lösung von Quecksilberionen und Elektronen in einem Ueberschuß elektrisch neutralen Quecksilbers auffaßt, sehr wohl unabhängig von einem eventuellen Dissoziationsgrad des gelösten Atoms sein kann, da die Dissoziation des letzteren die des Lösungsmittels, das mit ihm ein gemeinsames Ion, nämlich das Elektron besitzt, zurückdrängt. Dadurch tritt genaue Kompensation ein, so daß die Molekulargewichtsbestimmung nicht anzeigen kann, ob Dissoziation vorliegt oder nicht. Die Ableitung, die hier nicht wiedergegeben wird, setzt einwertiges Lösungsmittel und Gültigkeit der Gasgesetze für die Elektronen voraus. Die Rechnung zeigt, daß wenigstens bis auf weiteres das Ergebnis von Richards nicht als Beweis gegen eine erhebliche Elektronenspaltung des gelösten Metalls in Anspruch genommen werden kann. Dies gilt für sehr verdünnte Amalgame. Bei konzentrierten muß, wenn die Konzentration der Ionen des gelösten Stoffs mit der der Ionen des Lösungsmittels vergleichbar wird, eine Erniedrigung des scheinbaren Molekulargewichts eintreten, ähnlich wie bei Lösungen dissoziierter Salze in Wasser.

Bei konzentrierteren Amalgamen wendet Richards die Cadysche Gleichung

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_1}{C_2} + \frac{U}{nF},$$

an, welche sich von dem einfachen Gesetz der Konzentrationsketten durch ein additives Glied unterscheidet, das die Verdünnungswärme U enthält. Er findet, daß sich etwa drei Viertel der Abweichungen vom einfachen Gesetz durch dieses Glied erklären lassen, und führt die restliche Abweichung bei Zink, Blei, Zinn auf Assoziation, bei Kadmium, Indium, Thallium auf Hydrargyratbildung zurück.

Weiter geht Hildebrand [Journ. Americ. Chem. Soc. **35**, 503 (1913)], der die Cadysche Formel, als theoretisch nicht begründet, verläßt. Mit Hilfe des Dampfdruckgesetzes leitet er unter Gleichsetzung der durch isotherme Destillation zu gewinnenden maximalen Arbeit mit der elektrischen Arbeit exakte Formeln für die elektromotorische Kraft ab. Aus einer von Helmholtz für die elektromotorische Kraft gegebenen Gleichung kann er die Verdünnungswärme der Amalgame ermitteln. Er deutet sie bei Zink, Blei und Zinn als Zerfallswärme der Doppelatome und kann so deren Größe pro Mol berechnen: Seine Formeln ergeben auch den Dissoziationsgrad der Doppelatome. In ähnlicher Weise gelingt es ihm für Kadmium, Indium, Thallium, über die Hydrargyratbildung quantitative Angaben zu machen. Die Uebereinstimmung zwischen seiner Theorie und dem Experiment ist eine ausgezeichnete, und es darf nicht verschwiegen werden, daß dieser Umstand der Annahme einer beträchtlichen Elektronenspaltung, von der seine Theorie keinen Gebrauch macht, sehr ungünstig ist. Nichtsdestoweniger ist auch hier eine Kompensation zweier Ursachen, ähnlich wie dies für die sehr verdünnten Amalgame auseinandergesetzt wurde, nicht unmöglich und daher das Fehlen einer Elektronenspaltung nicht bewiesen.

Wie erwähnt, wurde auch die Diffusion von Metallen in Quecksilber zu Schlüssen über den Molekularzustand herangezogen. Smith (Zeitschr. f. anorg. Chemie **88**, 161) kommt dabei zu dem Ergebnis, daß Zink, Kadmium, Zinn, Blei einatomig sind ohne Addition des Lösungsmittels, während alle übrigen Metalle mehr oder weniger Quecksilber im gelösten Molekül enthalten. Die Methode ist offenbar nur für angenäherte Schlüsse

brauchbar und gibt, wie aus dem Vergleich mit den anderen Methoden ersichtlich, fast regelmäßig einen zu geringen Quecksilbergehalt für das gelöste Molekül.

Betreffs meiner Versuche, aus der elektrischen Leitfähigkeit und der Ueberführungszahl verdünnter Amalgame Schlüsse auf die Konstitution des Quecksilbers und der darin gelösten Stoffe zu ziehen, verweise ich auf meinen Vortrag auf der Nauheimer Naturforscherversammlung und die schon zitierte Publikation desselben. Es wird dort auf beträchtliche Dissoziation der gelösten Metalle in Ionen und Elektronen geschlossen.

Herr Dr. Paul H. Prausnitz-Jena:

ÜBER ELEKTROOSMOSE.

Seit über 100 Jahren ist die Elektroosmose bekannt. Während die Elektrochemie wässeriger Lösungen und die Schmelzflußelektrolyse in Wissenschaft und Technik große Bedeutung gewonnen haben, ist die Elektroosmose erst neuerdings in den Vordergrund des Interesses getreten, und die große Komplexität der unter diesem Namen vereinigten Erscheinungen wird erst durch unsere neueren Auffassungen auf dem Gebiet der Kolloidchemie unter gemeinsame Gesichtspunkte faßbar.

Kataphorese oder allgemeiner Elektrophorese ist die Bezeichnung für die Wanderung der Kolloide im elektrischen Potentialgefälle. Elektroosmose (im engeren Sinne) tritt ein, wenn wir uns die Kolloide zu einer starren Wand vereinigt denken, die ein mit Flüssigkeit gefülltes Gefäß in zwei Teile teilt; beiderseits der Wand sind die Elektroden, und unter geeigneten Versuchsbedingungen wird die Flüssigkeit bei Anlegung einer Potentialdifferenz von der einen zur anderen Seite durch die poröse Wand, das Diaphragma, durchgepreßt.

Wählen wir als Beispiel eine sehr feine, schwach alkalische Tonsuspension, so wird der Ton zur Anode wandern und sich auf dieser abscheiden; er wird also zusammen wandern mit den Hydroxylionen, die er vorzugsweise adsorbiert. Haben wir ein Tondiaphragma vor uns, so wird der Ton sich nicht bewegen können, und das schwach alkalische Wasser, das wir von vornherein zu beiden Seiten gleich hoch stehen haben, wird bei sonst gleichen Bedingungen von + nach —, dem hydrostatischen Druck entgegen, das Diaphragma passieren, so daß die Flüssigkeitssäule auf der Kathodenseite steigt, auf der Anodenseite fällt.

Bei anderen Kolloidsystemen, bei anderen Diaphragmen, haben wir analoge Erscheinungen vor uns. — So können wir ganz allgemein die Elektrochemie der Kolloide mit dem Wort „Elektroosmose" bezeichnen.

Die moderne Auffassung der Kolloide gibt uns wertvolle Richtlinien für die bei der Elektroosmose auftretenden Erscheinungen[1]). Ich beschränke mich hierbei auf die mir geläufigen Studien an Hydrosolen. Hier haben wir es mit zweiphasigen Gebilden zu tun, von denen die eine Phase mindestens aufgefaßt werden kann als eine Adsorptionsverbindung eines großen Molekülkomplexes mit einem Ion. Grundsätzlich verhält sich dies Adsorptionskomplexion gerade so wie ein anderes Komplexion: Es ist im Gleichgewicht mit seinen Komponenten, es wandert im Potentialgefälle in der Richtung, die durch die Ladung des adsorbierten Ions bestimmt ist. Ja, das Molekül oder das Komplexmolekül bindet im allgemeinen nur solche Ionen, die es nach seiner chemischen Natur anziehen würde. Eisenoxyd, von Natur basisch, wird in Sol gebracht durch eine gewisse Konzentration von $H^{\cdot}$-Ionen; Kieselsäure braucht zur Solbildung OH'-Ionen. Größere Mengen Säure dort, größere Alkalikonzentrationen hier würden uns zu echten Salzlösungen führen. Entgegengesetzt geladene Ionen ergeben Gelbildung unter Neutralisation der elektrischen Ladungen und Bildung von Wasser, ganz ebenso wie bei der Ausfällung unlöslicher Salze; außerdem tritt dabei eine Desadsorption des an den Grundkomplex gebunden gewesenen Ions auf, so daß nach der Gelwerdung wieder „beide" echte Ionen nebeneinander in der wässerigen Phase sind. Daß Körper wie Aluminiumoxyd und die meisten Eiweißkörper amphoter sind, macht ihr Verhalten wohl komplizierter, ist aber vom chemischen Standpunkt nicht befremdend.

Dieser Gesichtspunkt, daß die Kolloide Komplexionen sind, macht uns ihr Verhalten im Stromgefälle übersichtlich. Aber ganz ähnlich verhält es sich ja mit den Solvationen, mit denjenigen Ionen, die größere Mengen Wasser in loser Bindung halten. Diese werden beim Wandern im Stromgefälle das Wasser mitnehmen, wie schon Hittorf und andere gefunden haben[2]).

Betrachten wir also die disperse Phase und das Dispersionsmittel beide als Adsorptionsverbindungen von Ionen, als große Komplexionen, so hat es nichts Befremdliches mehr, daß sie sich im Stromgefälle gegeneinander verschieben, daß sie wandern; und zwar müssen das die Suspensoide und Emulsoide beide tun.

Wenn solche großen Ionen an die Elektrode gelangen, werden sie entladen. Das eigentliche Kolloid, wenn ich so sagen darf, scheidet sich

an der Elektrode ab, wird gel; oder, wenn es sich um Wasser handelt, so verdünnt es eben einfach die umgebende Flüssigkeit. Die adsorbiert gewesenen Ionen verhalten sich gerade so, wie es echte Elektrolytspaltstücke tun müssen; und wenn es sich um H˙- oder OH'-Ionen handelt, so geben sie H_2- oder O_2-Entwicklung an den Elektroden. Diese Gasentwicklung, diese Elektrolyse muß als ein integrierender Bestandteil der elektrophoretischen Vorgänge, als ein Teil der dabei auftretenden Entladungserscheinungen gewertet werden. — Wenn natürlich außer den adsorbierten Ionen größere Elektrolytmengen vorhanden sind, so können sie störend wirken, sie müssen aber stets die elektrophoretische bzw. elektroosmotische Stromausbeute herabsetzen.

Hiernach müßten wir annehmen, daß das Faradaysche Gesetz für die Elektrophorese gerade so gilt wie für die Elektrolyse. Ich bin überzeugt, daß dem so ist, aber wir dürfen nicht vergessen, daß ein wesentliches Moment hierbei mitspricht: die Teilchengröße. Es kommt durchaus nicht nur auf die Gesamtmasse des Kolloids in einem Sol an, wenn wir diese Dinge betrachten, sondern auf die Größe seiner Oberfläche, auf den Dispersitätsgrad. Hiervon hängt die Zahl der adsorbierbaren Ionen, hiervon hängt also auch das Aequivalentgewicht ab, wenn ich es so nennen darf. Und wenn man auch wohl diesen Zusammenhang weiß, so sind die quantitativen Beziehungen doch nur in einigen empirischen Fällen bekannt.

Für den Fall der Wasserüberführung durch eine Membran ist schon lange bekannt, daß bis zu 600 mal soviel Wasser durch die Membran durchgeht, als gleichzeitig an den Elektroden elektrolytisch zersetzt wird[3]).

Wenden wir uns nunmehr den Vorgängen ganz zu, die ich zuletzt erwähnte, der Elektroosmose durch Membranen hindurch. Eine sehr große Zahl wissenschaftlicher Forschungen hat gerade diese auffallenden Erscheinungen studiert, aber ich möchte fast sagen vorwiegend an Kapillaren, weil dort alles am klarsten zu verfolgen geht. Herr Professor Freundlich hat uns heute morgen erzählt, wie es gelungen ist, den elektrokinetischen Potentialsprung zu untersuchen, und daß wir es einmal zu tun haben mit dem Potential der Wand gegen die anhängende nächste Flüssigkeitsschicht, andererseits aber mit einem Flüssigkeitspotential zwischen der letzteren und der im Inneren der Poren beweglichen Flüssigkeit. Ich darf vielleicht kurz daran erinnern, daß das Gesetz der Elektroosmose besagt[4]):

$$v = \frac{\varepsilon \cdot i \cdot D}{4 \pi \eta \lambda}.$$

Das Volumen der durch eine Membran durchgepreßten Flüssigkeitsmenge ist direkt proportional der Stromstärke i, dem elektrokinetischen Potentialsprung ε, der Dielektrizitätskonstanten der Flüssigkeit D; umgekehrt proportional der Leitfähigkeit λ und der inneren Reibung der Flüssigkeit η. Diese beiden Werte im Nenner deuten darauf hin, daß nur in sehr verdünnten bzw. elektrolytarmen Lösungen große Mengen Flüssigkeit elektroosmotisch verschoben werden können. Da aber i groß sein muß, müssen wir viel höhere Klemmspannungen zur Verfügung haben, als sie bei der eigentlichen Elektrolyse üblich sind. D ist besonders groß beim Wasser, und so sind wässerige Lösungen für unsere Erscheinungen besonders geeignet. Endlich ist von entscheidender Bedeutung der Wert ε des elektrokinetischen Potentialsprungs.

Fügen wir den zu untersuchenden Lösungen Spuren von oberflächenaktiven Nichtelektrolyten anderer Dielektrizitätskonstante hinzu, so muß der elektroosmotische Effekt sich stark ändern[5]).

Der Potentialsprung ε ist das Charakteristikum für die Wechselwirkung von Membran und Flüssigkeit. Man spricht seit Perrin und Graf Schwerin kurz von der „Ladung des Diaphragmas" und denkt dabei stets an diese typische Größe. Aber so wichtig sie ist, so wenig ist sie bis jetzt für praktische Zwecke messend verfolgt worden. Erst, wenn dies geschehen ist, dürften wir mit derselben Sicherheit in das Wesen der Elektroosmose schauen, wie wir es seit dem Nernstschen Studium des Elektrodenpotentials bei der Elektrochemie können.

Die wichtigste Methode der Messung dürfte wohl die Beobachtung der Membranströme sein, die Graf Schwerin als „Antiosmose" bezeichnete. Man spannt die zu untersuchende Membran in ein Druckgefäß und preßt unter bekanntem Druck die Flüssigkeit durch die Membran. Beiderseits derselben befinden sich Elektroden, und man mißt nun die auftretende Potentialdifferenz. Graf Schwerin gab an[6]), daß man hierbei deutlich den Einfluß der verschiedenen zugesetzten Elektrolyte messend verfolgen kann.

Ein weiteres Mittel des Studiums für diese Zusammenhänge dürfte die sogenannte „negative Osmose" sein[7]). Bartell z. B. fand, daß ein Porzellandiaphragma, das auf der einen Seite in Wasser, auf der anderen in eine Salzlösung tauchte, ein Hinausdiffundieren des Wassers von der konzentrierten Lösung fort unter Umständen zeigt. Dies beruht auf der selektiven Adsorption des Porzellans für die eine Ionenart. Und gerade dasselbe Phänomen haben wir ja bei der Elektroosmose vor uns. Zweifellos wird man auf Grund solcher Untersuchungen Anhaltspunkte finden für das Optimum elektroosmotischer Kombinationen.

Neue Komplikationen treten auf, wenn man bedenkt, daß zahlreiche Membranen der Quellung fähig sind. Ich möchte sagen, daß solche Membranen sich im Gegensatz zu den starren, nicht quellenden verhalten wie die Emulsoide zu den Suspensoiden. Bei den quellbaren Membranen — und dies dürfte wohl alle animalischen und pflanzlichen und viele synthetischen Diaphragmen umfassen —, wirken die selektiv adsorbierten Ionen auf den Dispersitätsgrad der Membran und somit auch auf das Porenvolumen ein. Auch nach dieser Richtung fehlen Untersuchungen fast ganz.

Nach den früheren klassischen Arbeiten über Elektroosmose hatte ich den Eindruck, daß der Porenquerschnitt eines Diaphragmas nur unwesentlich mitspiele bei den ganzen Vorgängen. In der oben erwähnten Gleichung tritt aber die innere Reibung der Flüssigkeit auf; und eine kurze Ueberlegung, ob dieselbe Elektroosmose auftreten kann bei demselben Membranmaterial, demselben Elektrolyten und ganz verschieden großen Poren, weist darauf hin, daß dies unmöglich sein kann, weil der hydrostatische Gegendruck vom Porenquerschnitt abhängen muß[8]). Tatsächlich konnte ich bei Verwendung derselben 0,03 molaren NH_3-Lösung gegenüber einem einheitlichen Membranmaterial mit verschiedener Porosität — ich benutzte de Haënsche Membranfilter — feststellen, daß bei einer mittleren Porengröße (Filter D 20) ein ausgeprägtes Optimum der Elektroosmose auftritt[9]).

Nach dieser Uebersicht über die wichtigsten Faktoren, welche das Arbeiten auf dem Gebiete der Elektrophorese und Elektroosmose bestimmen, erlauben Sie mir bitte einige Worte über eigene Versuche, die in das Problem weiter einführen[32]).

Ich untersuchte eine Anzahl von Lösungen in ihrer Wechselwirkung mit einem und demselben als günstig erkannten Membranmaterial, eben jenem de Haënschen Filter optimaler Porengröße. Die Versuchsanordnung führe ich Ihnen hier vor.

Sie sehen einen einfachen Elektrolysiertrog, dessen zwei Teile durch eine zwischengespannte de Haënsche Membran voneinander abgeteilt sind (Fig. 10). Unmittelbar zu beiden Seiten befinden sich zwei Drahtnetzelektroden, denen ein Gleichstrom von etwa 100 Volt zugeführt wird. Als Elektrolyt befindet sich in beiden Teilen der Zelle eine 0,002 molare NaOH-Lösung. Sie sehen, daß bei Einschalten des Stromes sich sofort eine Flüssigkeitsbewegung bemerkbar macht, und daß auf der negativen Seite Flüssigkeit in erheblichem Maße überläuft. Ich habe nun die Versuchsanordnung so abändern können, daß ich mit konstanter Geschwindigkeit auf jede Seite der Zelle eine bestimmte Lösung zulaufen ließ. Einmal floß der Elektrolyt (wie Sie es hier gesehen haben) zu beiden Seiten des Diaphragmas ständig zu. Bei anderen Versuchen lief der Elektrolyt nur in den Anodenraum, während der Kathodenraum von reinstem destillierten Wasser durchspült wurde. Endlich konnte umgekehrt der Anodenraum mit Wasser beschickt werden, während der Elektrolyt nur in den Kathodenraum zufloß. Es war nach allen früheren Versuchen, über die ich bisher Angaben auffinden konnte, anzunehmen, daß die eigentliche Elektroosmose, also der Transport einer Flüssigkeit durch eine Membran hindurch, zusammenfallen müßte mit der Wanderung von Ionen, von denen

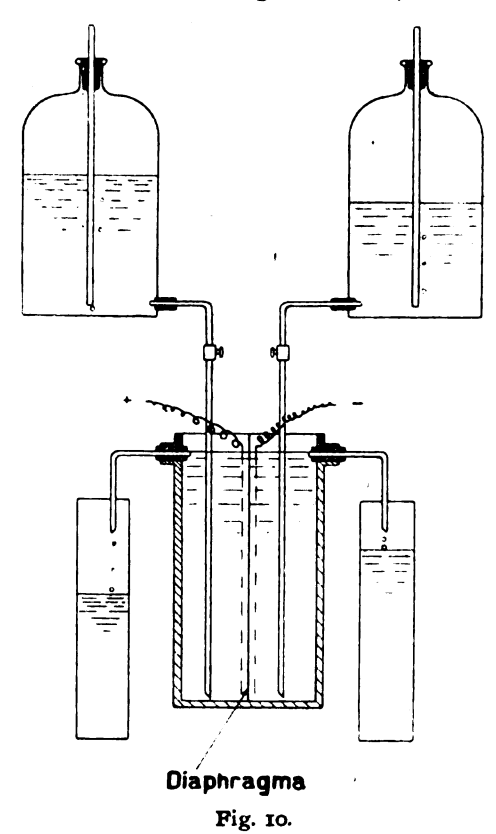


Fig. 10.

die einen im Diaphragma adsorbiert werden, während die anderen den Strom und damit das Wasser durch die Poren der Membran hindurch und zu der gegenüberliegenden Elektrode hinüberführen. Gerade bei Anwendung von Ammoniak stellte sich aber das überraschende Ergebnis heraus, daß es genügte, das Ammoniak nur in den Kathodenraum zufließen zu lassen, während der Anodenraum lediglich von Wasser durchspült wurde; auch dann trat eine starke Wasserüberführung von + nach — auf. Bei Verwendung des Membranfilters Nr. 20 von de Haën und einer etwa 0,035 molaren Ammoniaklösung ergab sich dann folgende Uebersicht:

	Elektroosmotisch beförderte Flüssigkeitsmenge
NH_3 zur Anode	3,2 Liter/Std.,
NH_3 beiderseits	3,8 „
NH_3 zur Kathode . . .	4 „

Da bei letzterer Anordnung die Leitfähigkeit im Anodenraum nur eine äußerst geringe sein kann, so wird diese große elektroosmotische Wirkung mit einem Bruchteil der Strommenge erzielt, die nach der sonst üblichen Anordnung verbraucht werden muß.

Wenn ich noch kurz auf meine weiteren Versuche eingehe, so möchte ich nur die allgemeinsten Resultate vorlegen, da für eine genaue Schilderung im Versuchsmaterial zu große Lücken übriggeblieben sind. Folgende Elektrolyte wurden untersucht: Schwefelsäure, schwefelsaures Ammoniak, schwefelsaures Natrium, rotes Blutlaugensalz, Aluminiumsulfat. Die molare Konzentration, die bei den einzelnen Salzen den Höchstwert elektroosmotischer Flüssigkeitsverschiebung ergab, war eine sehr wechselnde. Sie betrug beim Blutlaugensalz und beim schwefelsauren Ammoniak etwa $75 \cdot 10^{-5}$, beim Ammoniak $1-6 \cdot 10^{-2}$. Aber in allen Fällen war interessanterweise etwa dieselbe elektrische Leitfähigkeit festzustellen, nämlich zwischen 200 und $400 \cdot 10^{-6}$. Bei einer Apparatur, wie ich sie Ihnen vorgeführt habe, d. h. bei etwa 100 qcm Membranoberfläche und etwa $^1/_2$ cm Elektrodenabstand, ergab sich im allgemeinen eine Flüssigkeitsbewegung von 7—12 Liter/Std. Im Falle des Blutlaugensalzes stieg der Flüssigkeitstransport auf 16,5 Liter/Std. Auch der Energieverbrauch, welcher natürlich von der Leitfähigkeit der Lösung und im übrigen von dem Ort des Zulaufs des Elektrolyten abhängt, war der Größenordnung nach ziemlich konstant und wechselte zwischen 0,01 und 0,07 kW.-Std. pro Liter elektroosmotisch bewegte Flüssigkeit. Es leuchtet ein, daß dieser Energieverbrauch für die Befreiung einer Lösung von Wasser ein sehr niedriger ist. Die Nutzanwendung für die Einengung von Lösungen auf diesem Wege ist daher zweifellos möglich und ist der Elektro-Osmose-A.-G. im D. R. P. 333575 (1919) auch geschützt worden. Im einzelnen ist zu erwähnen, daß die Schwefelsäure nicht unter allen Umständen eine Umladung der de Haënschen Membran hervorruft. Im Falle, daß Schwefelsäure in den Kathodenraum lief, wurde zwar die Säure selbst durch die Membran nach der Anode befördert, aber gleichzeitig trat die Flüssigkeitsbewegung von der Anoden- nach der Kathodenseite ein. Läßt man aber die Schwefelsäure nur zur Anode zulaufen und Wasser zur Kathode, so tritt eine ganz schwache anodische Elektroosmose auf. Geht man zu Aluminiumsulfat über und läßt dieses in den Anodenraum zufließen, so scheidet sich an der der Anode gegenüberliegenden Seite des Diaphragmas ein Gel von Aluminiumhydroxyd ab; das Diaphragma wird hierdurch offenbar umgeladen und man beobachtet eine schwache anodische Elektroosmose, die aber der Größenordnung nach nur etwa ein Zehntel der sonst günstigsten kathodischen Elektroosmose beträgt. Beim roten Blutlaugensalz sind die Verhältnisse im einzelnen recht unübersichtlich, da ja die Ferricyanwasserstoffsäure selbst sehr zersetzlich ist und im Gleichgewicht ist mit Ferrihydroxydsol und Blausäure. Das Sol kann das Diaphragma nicht passieren. Dagegen vermag es in die Membran einzudringen, und es scheiden sich schön marmorierte Flecke von Ferrihydroxyd und von Berlinerblau auf der der Kathode gegenüberliegenden Seite der Membran innerhalb derselben ab. Diese Abscheidung erinnert durchaus an die passivierenden Deckschichten, welche Grube[10]) beobachtete, als er Ferrocyanid anodisch oxydierte. Wenn wir diesen Befund zusammenhalten mit dem oben angegebenen Verhalten des Aluminiumsulfats, das sich auf der der Anode gegenüberliegenden Seite der Membran ausschied, so sehen wir eine überraschende Aehnlichkeit zwischen dem Verhalten unserer Membran und dem einer gewöhnlichen bipolaren Metallelektrode[11]). Die Membran verhält sich auf der der Anode zu liegenden Seite wie eine Kathode, auf der der Kathode zu liegenden Seite wie eine Anode. Von ganz anderen Versuchsbedingungen ausgehend, haben schon Bethe und Toropoff[12]) auf dasselbe Verhalten von Membranen hingewiesen, indem sie feststellen konnten — allerdings bei großen Abständen der Elektroden von der Membran —, daß auf der der Anode zu liegenden Seite unmittelbar an der Membran die Konzentration der Wasserstoffionen abnahm, auf der der Kathode zu liegenden Seite zunahm. Andererseits sehen wir eine nahe Beziehung zwischen der Fällung von Ferrihydroxyd in der Membran und der bekannten Elektrostenolyse, welche von Coehn[13]) beschrieben wurde: Bei einem System von Glaskapillaren, die, mit Schwermetallsalzen durchtränkt, einem Spannungsgefälle ausgesetzt waren, scheidet sich das Metall in den Kapillaren auf der der Anode zu liegenden Seite ab. Andererseits fand Holmes[14]), daß in analoger Weise elektrostenolytisch aus $CoBr_2$ elementares Brom in Schwefeldiaphragmen auf der der Kathode zu liegenden Seite abgeschieden werden kann.

Bei der Anwendung der Elektroosmose hat man ja im allgemeinen die Diaphragmen aus nichtleitenden Stoffen hergestellt, und auch die zahlreichen Membrane, die der Physiologe in den pflanzlichen und tierischen Organismen kennt, zählen zu den Nichtleitern. Von den klassischen Arbeiten über Elektroosmose hat insbesondere Perrin Metalloxyde und Metallsuperoxyde untersucht, die schon als solche den Strom leiten. Bei ihnen hat man ausgesprochene bipolare Elektroden vor sich, wenn man sie als Diaphragmen in ein Spannungsgefälle bringt. Nathansohn[15]) hat solche Schwermetallsuper-

oxyde als besonders geeignet erkannt, um eine anodische Wasserverschiebung herbeizuführen. Verschiedene Forscher haben mit Diaphragmen aus Kohle gearbeitet, und nur der Uebergang zur Elektroosmose mit echt metallischen Leitern in Membranform ist bis jetzt meines Wissens noch nicht gemacht worden.

Wenn Sie mir erlauben, auf einen wesentlichen Punkt meiner Versuchsanordnung noch hinzuweisen, der auf Graf Schwerins Forschungen zurückgeht, so ist dies die Nähe der Elektroden an der Membran. Gerade darauf beruht der starke elektroosmotische Effekt, während meines Wissens alle früher publizierten Versuche die Elektroden vom Diaphragma weit abrückten, so daß ein großer Teil der Klemmspannung bei der Ueberwindung des Widerstandes der schwer leitenden Flüssigkeit verlorenging[16]). Nur die schöne Untersuchung von Gyemant[17]) bedient sich einer verwandten Anordnung, ohne daß diese für technische Zwecke unmittelbar anwendbar wäre.

Es ist einleuchtend, daß jede technische Anwendung uns vor noch viel schwieriger zu übersehende Kombinationen stellen muß. Denn dann haben wir es mit Flüssigkeitsgemischen zu tun, sehr oft auch mit Mischungen von Elektrolyten mit Solen, und es bedarf für die zweckmäßigste Kombination von Diaphragmen und Lösungen einer ungeheuren Erfahrung und eines umfassenden Studiums unter Anwendung der grundlegenden Ueberlegungen, die ich Ihnen vorher anzudeuten versuchte.

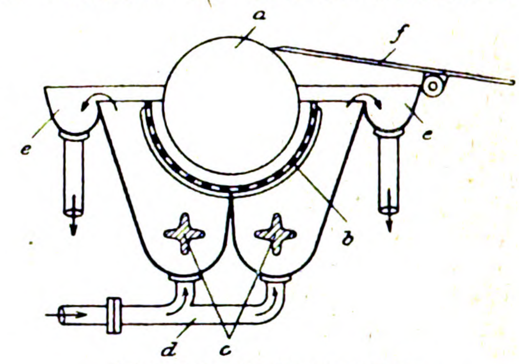
Die technische Anwendung der Elektroosmose ist das hauptsächliche Verdienst des leider viel zu früh verstorbenen Grafen Schwerin, und seine sämtlichen Forschungen liegen verankert in den Patenten der von ihm und Illig gegründeten Elektro-Osmose-A.-G. Ich war längere Zeit ihr Angestellter, und mit ihrer Genehmigung möchte ich Ihnen einen Ueberblick zu geben suchen über die dort ausgearbeiteten Verfahren und Apparaturen.

Fig. 11.

Graf Schwerin richtete sein Augenmerk zuerst auf die Verwertung der in seiner Heimat in Ostpreußen vorkommenden Torflager. Es gelang ihm, durch Anlegen eines ziemlich hochgespannten Gleichstromgefälles an eine unter Druck befindliche Torfmasse den größten Teil des fest adsorbierten Wassers zu entfernen.

Die übrigbleibende Torfmasse kann dann leicht so weit nachgetrocknet werden, daß man sie als Heizstoff verwerten kann (Fig. 11). Viele Jahre lang hat Graf Schwerin Versuche in dieser Richtung ausgeführt und zuletzt für diesen Zweck eine sehr geeignete elektroosmotische Filterpresse gebaut, die sich in langen Versuchen gut bewährt hat[18]). Daß die Technik in unserer brennstoffarmen Zeit das Verfahren nicht aufgegriffen hat, liegt vor allem an den hohen Kosten der Anlage. Man muß bedenken, daß die Filterkammern nicht beliebig dick sein dürfen. Geht man wesentlich über 3 cm Abstand der Filtertücher hinaus, so sind die Seitenpartien schon getrocknet und unterbrechen den Stromdurchgang, während der mittelste Teil des Torfes noch naß ist. Wenn man nun für ein so billiges Produkt, wie es der Torf ist, gezwungen ist, in so kleinen Einheiten der Apparatur zu arbeiten, so ist damit eine wirtschaftliche Arbeitsweise unmöglich. Die Anordnung der elektroosmotischen Filterpresse wird erst

Während man früher nur durch Schlämmen, also durch Aufbereiten nach dem spezifischen Gewicht und nach der Teilchengröße, die natürlichen Tone reinigen konnte, so ist man nach dem Verfahren der Elektro-Osmose-A.-G.



Schnitt durch eine Osmosemaschine.
a Anodenwalze; *b* Drahtnetzkathode; *c* Quirle; *d* Zulaufstutzen für Tonsuspension; *e* Ablaufrinne für an Ton verarmte Suspension; *f* Schaber zum Abnehmen des angewanderten Tons an der Anode.

Fig. 12.

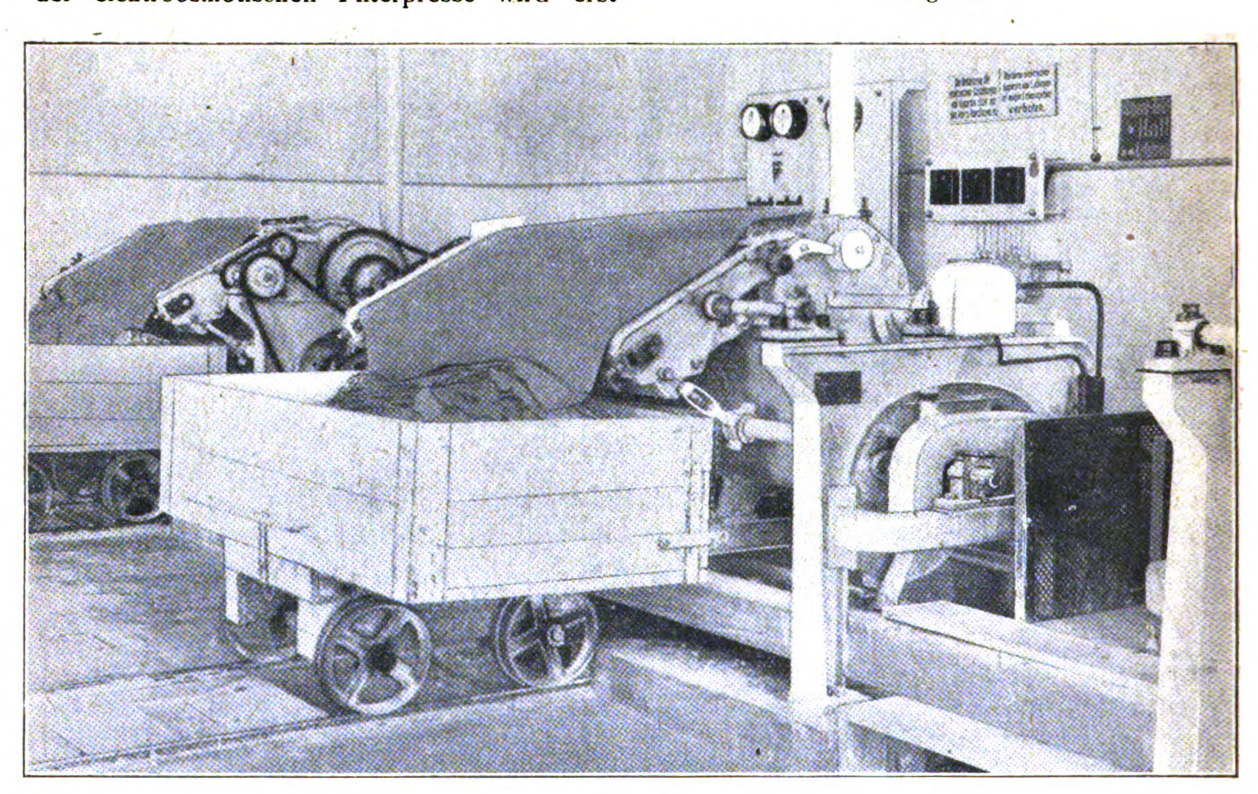


Fig. 13.

dann zweckmäßig sein, wenn das in ihr hergestellte Material einen erheblichen Eigenwert besitzt, und wenn die elektrolytische Leitfähigkeit möglichst niedrig ist. Je wertvoller das Endprodukt, um so mehr empfiehlt sich die elektroosmotische Arbeitsweise.

Mit einer ähnlichen Filterpresse ist man dazu übergegangen, Kaolin und Ton aufzubereiten. dazu übergegangen, möglichst feine Tonsuspensionen herzustellen durch Zusatz geeigneter Elektrolyte. Da der Ton selber eine negative Ladung hat, so wird seine Dispersion durch Zusatz geringer Alkalimengen günstig beeinflußt, während gleichzeitig elektrostatisch die groben Teile und alle Verunreinigungen (insbesondere Quarz und Pyrit) zu Boden fallen. Die über-

stehende Suspension von Ton ist so fein, daß sie durch Zentrifugieren und Filtrieren sich nicht von Wasser trennen läßt. In einer elektroosmotischen Filterpresse gelingt aber die Herstellung von Ton mit 12—20 % Wassergehalt mit durchschnittlich 20 KW.-Stunden pro Tonne.

Ehe man zur Verwendung von Filterpressen zu diesem Zwecke überging, wandte man meist die sog. Osmosemaschine an (Fig. 12 u. 13). Diese besteht aus einem Troge, in welchem Quirle die Tonsuspension gleichmäßig verteilen und durch ein als Kathode geschaltetes Drahtnetz hindurch gegen eine rotierende Anode aus Hartblei hintreiben. Diese Anode ist walzenförmig; auf ihr scheidet sich der Ton in Form eines Schaffelles ab, und dieses Fell wird von einem Schaber ständig abgenommen. Es bestehen mehrere Anlagen nach diesem Verfahren; besonders wichtig ist die in Chodau bei Karlsbad befindliche Anlage zur Gewinnung von Kaolin.

Schon früh befaßte sich Graf Schwerin damit, pastenförmige Farbstoffe von ihrem Wassergehalt zu befreien. Um eine gleichmäßige Abscheidung an der Anode zu ermöglichen, mußte eine Störung der Abscheidung durch Sauerstoffentwicklung vermieden werden, und deshalb wurde eine lösliche Anode angewandt, und zwar eine solche aus Zink. Natürlich war der Farbstoff dann durch Zinksalz etwas verunreinigt, und das Verfahren hat sich damals nicht einführen können. Ein neues Patent[19]) vermeidet diesen Fehler durch Einschalten von geeigneten Diaphragmen zwischen unlöslichen Elektroden.

Der Einfluß des elektrischen Stromes auf die Reinigung von Gerbbrühen und auf das Gerben von Häuten ist schon lange bekannt. Das Verfahren konnte sich früher nicht einführen, weil man ohne Diaphragmen arbeitete. Die gerbenden Bestandteile sind meist Kolloide sauren Charakters, die zur Anode wandern und hier oxydiert werden. Erst durch Umkleiden der Elektroden mit geeigneten Diaphragmen gelang es, diesen Verlust an Gerbstoffen völlig auszuschließen, während der Strom nunmehr alle Verunreinigungen der Gerbstofflösungen beseitigt. Auf welche Weise man sich im übrigen das Eindringen des Gerbstoffes in die Haut durch den elektrischen Strom beschleunigt denken kann, kann ich Ihnen nicht darstellen. Tatsächlich wird eine Beschleunigung des Durchgerbens in sehr wesentlichem Maße erreicht, besonders mit solchen Gerbstoffen, deren Lösungen arm an Nichtgerbstoffen sind. Es hat sich insbesondere als vorteilhaft erwiesen, die frei zwischen den Diaphragmen hängenden Häute 1—2 Tage unter Strom zu behandeln und sie dann nachträglich in einem „Farbengange" ohne Strom zu Ende zu gerben. Gegenüber dem alten Gerbverfahren ergibt sich eine Zeitersparnis von Monaten, gegenüber dem Gerben im Faß die denkbar größte Schonung der Haut. Ebenso wie das Gerben der Haut, wird auch das Färben des Leders oder das Imprägnieren mit solchen kolloiden Stoffen durch den elektrischen Strom befördert, wie sie für besondere technische Zwecke Leder von speziellen Eigenschaften ergeben, z. B. Dichtungsringe. Diese Imprägnierungen und Färbungen sind dann durch die ganze Masse des Leders hindurch völlig gleichförmig.

Die Anwendung der Elektroosmose in analoger Weise zum gleichmäßigen und beschleunigten Färben von Textilien ist noch nicht durchgearbeitet. Driessen[20]) gibt Versuche über Beizenfärbungen unter Strom an, die allerdings erwarten lassen, daß hier mit Zeit- und Materialersparnis vorzügliche Färbungen erreichbar sein dürften.

Interessant sind die Versuche, Zucker aus Melasse auf elektroosmotischem Wege zu gewinnen[21]). Die Schwierigkeit besteht hier darin, ein Diaphragma zu finden, das die Säuren besonders schnell entfernt; denn wenn die Alkalien schneller abwandern als die Säuren, so wird die saure Reaktion der Zuckerlösung diese bekanntlich invertieren. Außerdem darf der Zucker, der ähnlich wie viele Kolloide zur Anode wandert, durch das anodische Diaphragma nicht hindurchgehen. Man ist dabei, dieses für die Technik zweifellos wichtige und aussichtsreiche Verfahren so auszuarbeiten, daß es praktisch brauchbar wird.

Traube und seine Mitarbeiter[22]) haben nachgewiesen, daß die Alkaloide nur in Form ihrer kolloiden Lösung als freie Basen die Oberflächenspannung des Wassers besonders herabsetzen, und daß Hand in Hand damit ihre pharmakologische Wirksamkeit bzw. Giftigkeit geht. Gerade durch Elektrophorose gelang es ihm, die wirksamen Bestandteile von den unwirksamen zu trennen. Für die technische Reindarstellung von Alkaloiden ergaben sich bis jetzt keine erfolgreichen Nutzanwendungen der Elektroosmose, während auf diesem Wege die Entfernung von Alkaloiden und verwandten Bitterstoffen aus anderen Körpern (Nikotin aus Tabak, Lupanin aus Lupinenfrüchten) durchführbar ist.

Auf dem Gebiete der Eiweißchemie und demjenigen der Abbauprodukte des Eiweißes spielen kolloidchemische Vorgänge bekanntlich eine besondere Rolle. Alle diese Körper neigen dazu, sowohl Wasser als auch Ionen adsorptiv festzuhalten. Leim und Gelatine[23]) können nur mit Hilfe der Elektroosmose in einem Grade der Reinheit gewonnen werden, wie es durch andere Methoden, die in den Aufbau des Moleküls selbst eingreifen, nicht gelingt. Der Leim wird dabei zuerst[24]) zwischen zwei Diaphragmen, die für

Kolloide undurchlässig sind, vom Hauptteil der ihn verunreinigenden Elektrolyten befreit (Fig. 14). Eine Schädigung der zu gewinnenden Stoffe an den Elektroden ist hierbei ausgeschlossen. Technisch bezeichnet man diesen Teil der Arbeit als die Vorosmose. Man legt dazu in einer filterpressenartigen Apparatur Elektrodenzellen und Brühenzellen abwechselnd nebeneinander. Der Stromverbrauch beträgt hierbei 2—2½ kW.-Stunden pro Kilogramm Trockenleim. Ist der größte Teil der Ionen abbefördert, so fängt der Leim selber an, nach der Kathode zu zu wandern. Es ist dies dieselbe Erscheinung, die er auch unter Umständen in starken Elektrolytlösungen zeigt, wie z. B., wenn er bei der Elektrolyse von Kupfer und Blei zugesetzt wird, um dort die Abscheidung einer ganz glatten Oberfläche zu ermöglichen. Wenn man den Mittelraum bzw. die Brühenzellen nun nochmals durch ein verhältnismäßig weitporiges Diaphragma aufteilt

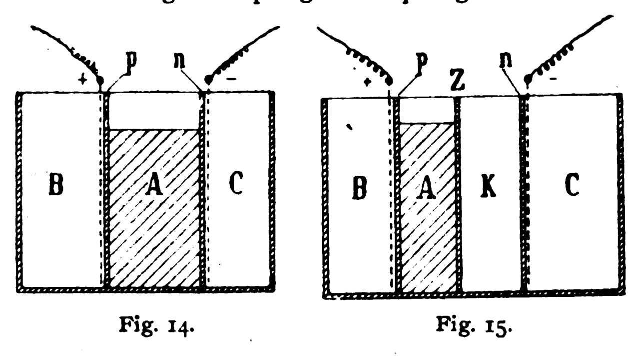


Fig. 14. Fig. 15.

und den vorgereinigten Leim in den anodischen Mittelraum bringt, so werden die eiweißartigen, höher molekularen Verunreinigungen gel, und der Leim selbst wandert durch das Mitteldiaphragma in den kathodischen Mittelraum (Fig. 15). Hierbei tritt ein Energieverbrauch von 6—7 kW.-Stunden pro Kilogramm Trockenleim auf. Durch die Liebenswürdigkeit der Elektro-Osmose-A.-G. und der Scheidemandel-Gesellschaft kann ich Ihnen hierüber noch einige technische Zahlen mitteilen, die bis jetzt noch nicht bekanntgegeben worden sind, und deren Zusammenstellung ich Herrn Dr. Hedrich verdanke. Bei der Vorosmose arbeitet man zuerst mit 15—20 Volt Klemmspannung und Stromdichten von 40—50 Amp/qm; die Stromzahlen verschieben sich bis gegen Ende des Vorganges auf 70—100 Volt Spannung und eine Stromdichte von 10—20 Amp/qm. Die osmotische Leimwanderung arbeitet mit 110 Volt Spannung und 4—6 Amp/qm bei einem Elektrodenabstand von 8—10 cm. Die Materialverluste betragen je nach der Reinheit des Leimes 5—10 % der Trockensubstanz. Diese sind zurückzuführen auf den Elektrolytgehalt und auf die niedermolekularen Abbauprodukte des Collagens. Durch ihre Entfernung wird die Viskosität und Gallertfestigkeit erhöht, die dunkle Färbung und der typische Geruch werden beseitigt. Die Konzentration der Rohbrühen schwankt zwischen 5 und 20 %. Von der Konzentration hängt jeweils der Arbeitsgang ab. Bei der Leimwanderung werden 20—25 g Leim pro Amperestunde durch das Mitteldiaphragma getrieben. Vor und nach der Wanderung zeigt die Leimbrühe stets eine bestimmte Azidität, die Konzentration an $H^{\cdot}$-Ionen beträgt $2 \cdot 10^{-5}$, und diese Zahl stellt sich stets ein, gleichgültig, ob die Brühe vorher saurer oder alkalischer war. Bekanntlich sind Leim und Gelatine amphoter. Da im gereinigten Leim organische und anorganische Säuren nie nachweisbar sind, ist die erwähnte Konzentration an $H^{\cdot}$-Ionen eine typische Eigenart des reinsten Leimes, und sie dürfte wohl auf einer Adsorptionsverbindung bzw. auf der Bildung von Komplexionen zurückführbar sein. Die erwähnten Verunreinigungen von hochmolekularen Stoffen, die am Ende der Vorosmose auszufallen beginnen und deren Entfernung auch wesentlichen Anteil an der Qualitätsverbesserung trägt, bilden beim Erstarren sehr harte und brüchige Massen von dunkelolivgrüner Farbe. In sehr konzentrierten Leimen lösen sie sich, und ebenso sind sie löslich in Säuren, Alkalien und manchen Salzen.

Entsprechend wie Leim und Gelatine werden echte Eiweißlösungen mit Hilfe der Elektroosmose fraktioniert. Bis jetzt hat die Elektro-Osmose-A.-G. sich besonders befaßt mit der Aufarbeitung von Immunserum [25]). Es hat sich gezeigt, daß das Antitoxin durch den Strom weder von seinem Träger getrennt, noch selber zersetzt wird, solange man durch Diaphragmen verhindert, daß es an die Elektroden gelangt.

Man kann daher beim Arbeiten mit geeigneten, auf der Plus- und Minusseite verschiedenen Diaphragmen das Serum von allen verunreinigenden Elektrolyten, Aminosäuren und sonstigen Eiweiß-Abbauprodukten befreien; es bleiben dann im Mittelraum die eigentlichen Eiweißkörper und das Antitoxin zurück. Sollten etwa Toxine oder Toxone noch im Serum sein, so wandern auch diese ab, so daß man schließlich ein Serum behält, welches in weitestgehendem Maße rein ist. Im genuinen Serumeiweiß unterscheidet man drei Körper: das Albumin, das Euglobulin und das Paraglobulin. Alle diese haben nach Entfernung der schädlichen Ionen die Neigung, zur Kathode zu wandern — ebenso wie die Gelatine. Beim Wirken der Elektroosmose auf das Serum haben wir es mit mehreren Vorgängen zu tun: der Entfernung von Elektrolyten, der Entwässerung bzw. Einengung des Eiweißsoles durch elektroosmotische Abwanderung von einem Teile des Wassers, und endlich mit der Fraktionierung der genuinen Eiweißkörper.

Eines der möglichen Herstellungsverfahren für antitoxisches Serum möchte ich im folgenden skizzieren. Das Serum wird im Dreikammerapparat zwischen geeigneten Diaphragmen von allen Elektrolyten befreit. Jetzt fällt das Euglobulin aus. Dieses wird abzentrifugiert. Die überstehende Flüssigkeit kommt wieder in den Mittelraum eines Dreizellenapparates. Durch Zusatz geeigneter Elektrolyte gelingt es, die Albumine vorzugsweise aufzuladen, und bei Membranen mit ausgesuchter Porenweite wandern die Albumine aus dem Mittelraum ab, während die Paraglobuline zurückbleiben. Das Antitoxin ist vorzugsweise beim Serum normal behandelter Tiere eben an das Paraglobulin gebunden. Wenn man also Albumin und Euglobulin entfernt hat, so ist zwar ein Teil des Antitoxins verlorengegangen, aber das Verhältnis Antitoxin zu Eiweißtrockensubstanz — nunmehr allein dargestellt durch Paraglobulin — ist sehr viel höher geworden. Wir haben hierbei also zugleich eine Reinigung des Serums und eine Erhöhung seiner Wertigkeit vor uns, so daß es mit Hilfe der Elektroosmose gelingt, sonst unverkäufliches niedrigwertiges Serum nutzbar zu machen. Durch die Stromwirkung wird dabei gleichzeitig eine völlige Sterilisierung bewirkt.

Mit der Elektroosmose nahe verwandt ist das neue Verfahren zur elektrischen Konservierung von Grünfutter. Das von den Siemens-Schuckertwerken erfundene Verfahren[26]) beruht darauf, daß frischgeschnittenes Grünfutter in großen Behältern zwischen zwei Elektroden zusammengepreßt und dann der Wirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt wird. Das Grünfutter muß je nach seinem Feuchtigkeitsgehalt mehr oder weniger stark gehäckselt werden und leitet dann den Strom. Bei einem Versuch stieg die Stromstärke von etwa 4 Amp. bei 126 Volt auf etwa 26 Amp. im Laufe von 50 Stunden an, die Temperatur stieg hierbei von 24 auf 58^0. Wenn auch zweifellos von der Temperaturerhöhung ausgehend eine Sterilisation eintritt, so erscheint es doch sehr wahrscheinlich, daß die sterilisierende Wirkung mindestens zum Teil auch ausgeht von dem Durchgang des elektrischen Stromes selber, der durch elektroosmotische Verschiebung des Zellinhaltes gegen die Zellwände die Mikroorganismen tötet. Es ist interessant, daß diese Versuche vollständig gleich gut vor sich gehen bei Verwendung von Gleichstrom oder von Wechselstrom beliebiger Phasenzahl. Der Vorteil dieser Arbeitsweise für die Landwirtschaft soll ein sehr großer sein, da das Einbringen des Futters völlig unabhängig vom Wetter wird und dann keinerlei Verluste an Nährstoffen eintreten, denn das frische Futter wird unmittelbar von der Wiese fort in den Sterilisator gepackt und in ihm selber aufbewahrt. Es sind bereits 16 derartige Anlagen mit rund 4000 cbm Behälterinhalt in Deutschland im Bau und im Betrieb.

Alle diese elektroosmotischen Vorgänge beziehen sich auf das Lösungsmittel oder auf das Dispersionsmittel Wasser. Wasser hat die hohe Dielektrizitätskonstrante (DE) 80. Alle anderen Lösungsmittel haben eine viel niedrigere DE. Ebenso wie die Elektrochemie wesentlich sich mit der Elektrolyse wässeriger Lösungen oder mit derjenigen von Schmelzflüssen befaßt, beschränkt sich auch die Elektroosmose im wesentlichen auf Wasser, weil eben hier die Ionisationsvorgänge den größten Betrag aufweisen. Zweifellos besteht aber die Möglichkeit, auch bei anderen Lösungs- oder Dispersionsmitteln den elektrischen Strom anzuwenden, um kolloidgelöste Stoffe abzuscheiden. Aber man muß dann, je niedriger die DE ist, mit um so höheren Spannungen arbeiten. Ueber das mit der Elektrophorose verwandte Cottrellverfahren zur Staubausscheidung aus Gasen wird Herr Professor Kerschbaum Ihnen ausführlich berichten. Hier möchte ich nur erwähnen, daß es eine Reihe von Patenten gibt, die Erdölemulsionen elektrostatisch trennen wollen, oder die Erdöle und ähnliche Körper von Verunreinigungen befreien. Im Prinzip wurde dies von Leibold[27]) angegeben, der Kondenswasser durch elektrischen Gleichstrom von Oel zu befreien versuchte. Es handelt sich weiterhin um Verfahren der Bataafschen Petroleum-Maatschappij[28]) und der S. S. W.[29]), wobei das Erdöl hochgespanntem Gleichstrom oder Wechselstrom ausgesetzt wird. Es ist interessant, darauf zu verweisen, daß unter diesen Umständen scheinbar Wechselstrom ebensogut wirkt wie Gleichstrom, was (insbesondere nach den Erfahrungen des Grafen Schwerin) in dieser Form wohl für die elektrischen Erscheinungen in wässerigen Kolloiden nicht zutreffen dürfte. Dagegen scheint hier eine Verwandtschaft vorzuliegen mit den elektrosynthetischen Erscheinungen, die z. B. mit Wechselstrom hoher Periodenzahl bei der Glimmentladung Sauerstoff in Ozon zu verwandeln erlauben. Daß auch zweifellos andere Reaktionen, wie z. B. die Hydrogenisation von Oelen unter dem Einfluß hochfrequenter Wechselströme günstig beeinflußt wird, hat Wielgolaski[30]) angegeben.

Nach diesem Ueberblick über die Versuche, die Elektroosmose und die mit ihr verwandten Vorgänge in die Technik einzuführen, werden Sie hoffentlich den Eindruck gewonnen haben, daß die Elektrochemie der Kolloide noch sehr ausbaufähig ist. Ebenso wie die neue Wissenschaft der Kolloidchemie sich innigst mit den verschiedenen Zweigen der wissenschaftlichen und technischen Chemie verbindet und viele neue Wege schon gewiesen hat, scheint es, daß

gerade die Bearbeitung kolloidchemischer Fragen mit Hilfe elektrochemischer Arbeit noch große Erfolge zeitigen kann. Aber ganz wesentlich für den Erfolg ist hier das Erfassen der Zusammenhänge, die wissenschaftliche Ordnung der oft unübersehbar scheinenden Schwierigkeiten. Das Vorhandensein eines Kolloides in einer Lösung, das Einschalten eines Diaphragmas in einen elektrolytischen Prozeß bringen schon gewaltige Veränderungen der Vorgänge mit sich. In der Natur vorkommende Mischungen von Stoffen bieten so viele Kombinationsmöglichkeiten, daß nur durch ganz klares Anschauen der grundlegenden Vorgänge, durch ganz logische und systematische Versuchsanordnung Ordnung in die Erscheinungen, Erfolg in die technische Arbeit, Klarheit in die wissenschaftlichen Kenntnisse gebracht werden kann. Der bescheidene Wunsch, nach dieser Richtung einige wenige Anregungen gegeben zu haben, hat meinen Vortrag vor Ihnen geleitet[31]).

---

1) Kohlschütter und Frey, Z. f. Elektroch. 22, 158ff. (1916); Pauli, Chem.-Ztg. 1921, 343; Pfeifer, Hauptvers. d. Ver. Deutsch. Chemiker 1921. — 2) Vgl. Remy, Zeitschr. f. physik. Chemie 89, 467, 529 (1915). — 3) Wiedemann, Die Lehre von der Elektrizität, 2. Aufl. (1893), Bd. I, § 1189. — 4) Freundlich, Kapillarchemie, S. 226. — 5) Analog ist vielleicht die Sensibilisierung bei der Ausflockung von Suspensoiden durch solche kapillaraktiven Nichtelektrolyte aufzufassen. Vgl. Freundlich und Rona, Biochem. Zeitschr. 81, 87 (1917). — 6) D. R. P. 228117. — 7) Bartell, Chem. Centralbl. 1914, I, 2027; 1916, II, 630ff.; Freundlich, Koll.-Zeitschr. 18, 11 (1916). — 8) Vgl. Tinker, Chem. Centralbl. 1916, II, 367. — 9) Herr Professor Wolfgang Ostwald schrieb mir, daß er ebenso ein Optimum der Elektrophorese bei einer bestimmten Teilchengröße als sehr wahrscheinlich annähme. Ob diese Erscheinungen nur auf hydromechanische oder zugleich auf elektrostatische Ursachen zurückführbar wären, müßte erst untersucht werden. — 10) Z. f. Elektroch. 20, 334 (1914). — 11) Dieselbe Auffassung findet sich schon angedeutet bei Foelsing, Z. f. Elektroch. 2, 167 (1895), der Leder elektrisch gerbte und das Verhalten der Haut einer bipolaren Elektrode verglich. — 12) Zeitschr. f. physik. Chemie 88, 686 (1914); 89, 597 (1915). — 13) Zeitschr. f. physik. Chemie 25, 651 (1898). — 14) Journ. Am. Chem. Soc. 36, 784 (1914); Chem. Centralbl. 1914, II, 858. — 15) D. R. P. 329720, 1919. — 16) Vgl. z. B. Barratt und Harris, Z. f. Elektroch. 18, 221 (1912). — 17) Koll.-Zeitschr. 28, 103 (1921). — 18) Referat hierüber vgl. Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 8, S. 602, hier auch eingehende Uebersicht über die Patentliteratur bis 1919 für das ganze Gebiet der Elektroosmose. — 19) Oest. Pat. 81242, 1915, 1920. — 20) Chem. Centralbl. 1921, IV, 589. — 21) Das Beispiel eines Patentes, das das Wesen der Vorgänge hier mißversteht, ist das jüngst veröffentlichte von Dellafond, Am. Pat. 1371997, 1920; Chem. Centralbl. 1921, II, 1071. — 22) Int. Zeitschr. f. phys.-chem. Biol. 1, 36 (1914); 2, 107 (1915). — 23) D. R. P. 293188, 1914; 293762, 1914. Eine interessante neue Studie über die Adsorption von Salzen an Gelatine von Mutscheller ist referiert: Chem. Centralbl. 1921, III, 8. — 24) Die „Vorosmose" und die „Leimwanderung" wurden experimentell vorgeführt. Elektrolyseure nach dem Schema der Bilder (Fig. 10, 14 u. 15) für die Vorführung verdanke ich der Lieferung der Deutschen Ton- und Steinzeugwerke, A.-G., Charlottenburg. — 25) Engl. Pat. 150318, 150319, 150324, 150328, 151002, 1920; Chem. Centralbl. 1921, II, 151, 205; Oest. Pat. 83398, 1919; Chem. Centralbl. 1921, IV, 82; Ruppel, Ber. d. Deutsch. Pharm. Ges. 30, 314 (1920); Franz. Pat. 518119, 1919; Chem. Centralbl. 1921, IV, 330. — 26) Wallem, Mitteilungen der Vereinigung der Elektrizitätswerke 20, 215 (1921). — 27) D. R. P. 170342, 1904. — 28) Holl. Pat. 5573, 1919; Chem. Centralbl. 1921, IV, 72. — 29) D. R. P. 334120, 1918. — 30) D. R. P. 304479, 1915. — 31) Der Vortrag konnte aus Zeitmangel nur bis zum Anfang der Leimosmose mündlich gehalten werden. 32) Nach dem Vortrage erst besonders veröffentlicht: Koll.-Zeitschr. 29, 293 (1921).

Herr Prof. Dr. G. Tammann-Göttingen:

DAS ELEKTROCHEMISCHE VERHALTEN METALLISCH LEITENDER VERBINDUNGEN.

Für lückenlose Mischkristallreihen hat sich ergeben, daß ein Teil derselben sich chemisch wie die edlere, der andere wie die unedlere Komponente verhält, und daß die Grenze dieses Verhaltens für regulär kristallisierende Mischkristallreihen bei Molenbrüchen liegt, die ein ganzes Vielfaches von $^1/_8$ Mol sind.

Die Grenzen sind außerordentlich scharf. Gold-Kupferlegierungen mit 0,23, 0,24 und 0,245 Mol Au werden in einer Lösung von gelbem Schwefelammonium ganz schwarz, während die mit 0,255, 0,260 und 0,270 Mol Au sich nicht verändern. Die Einwirkungsgrenze von gelbem Schwefelammonium liegt also bei $^2/_8$ Mol Au.

Solche scharfe Einwirkungsgrenzen treten aber nur bei Temperaturen auf, bei denen die Atome im Raumgitter ihre Plätze nicht wechseln. Wenn Diffusion in den Mischkristallen besteht, so diffundiert der unedlere Bestandteil mehr oder weniger schnell an die Oberfläche und wird dort durch das auf ihn wirkende Agens verändert. Diese Veränderungsprodukte häufen sich dann an der Oberfläche an, wie z. B. bei der Feuerprobe des Goldes auf unedlere Metalle.

Die scharfen Einwirkungsgrenzen, die bei ganzen Vielfachen von $^1/_8$ Mol des edleren Metalls liegen, weisen darauf hin, daß die Verteilung zweier Atomarten in einer Mischkristallreihe nicht die regellose, sondern eine ganz bestimmte regelmäßige ist, nämlich die, welche zugleich den beiden Forderungen genügt, daß sie die Symmetrie des Gitters nicht stört und daß hierbei die Durchmischung beider Atomarten die bestmögliche ist. Eine solche Verteilung wird erzielt, wenn eine gewisse Anzahl der Teilgitter des Gesamtgitters mit der einen Atomart und der Rest mit der anderen besetzt wird. Diese Verteilungsart nennt man die normale;

aus ihr lassen sich die Einwirkungsgrenzen zwanglos ableiten[1]).

In den Kristallarten singulärer Zusammensetzung, die schlechtweg als Verbindungen bezeichnet werden, muß die Atomverteilung ebenfalls die normale sein. Ein Mischkristall und eine Verbindung, deren Atome in demselben Gitter geordnet sind, können sich also ihrer Atomverteilung nach nicht voneinander unterscheiden, und es entsteht die Frage, in welcher Beziehung sie sich gleichen und in welcher sie sich unterscheiden.

Die Antwort auf diese Frage lautet dahin, daß, solange ein Platzwechsel der Atome im Gitter nicht stattfindet, ein wesentlicher Unterschied zwischen einem Mischkristall und einer Kristallart singulärer Zusammensetzung bei tiefen Temperaturen nicht besteht, und daß ein solcher erst beim Platzwechsel der beiden Atomarten bei erhöhter Temperatur zutage tritt. Wird diese Diffusion merklich, so diffundieren aus

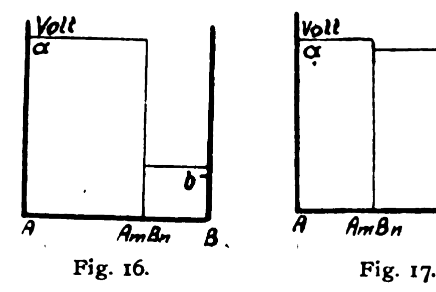


Fig. 16. Fig. 17.

dem Mischkristall die beiden Atomarten unabhängig voneinander in ein fremdes Medium, während sie aus einem Kristall singulärer Zusammensetzung bei der Diffusion sich nicht trennen. Entsprechend diesem Unterschiede treten dann auch Unterschiede im chemischen und elektrochemischen Verhalten im Vergleich zu dem der Konponenten auf. Es treten mittlere, der Verbindung eigentümliche Potentiale hervor.

Im folgenden sind diese Behauptungen durch die Erfahrung zu begründen. Hierbei beschränken wir uns auf diejenigen Verbindungen, deren eine Komponente edler als Wasserstoff ist. Wenn beide Komponenten unedler als Wasserstoff sind, so wird in Gegenwart von Wasser eine Schutzwirkung der unedleren durch die edlere nicht mehr stattfinden, und dadurch komplizieren sich die Verhältnisse.

1. Von den binären Kristallarten singulärer Zusammensetzung verhält sich ein Teil wie die eine, der andere wie die andere Komponente. Der Beweis hierfür kann erbracht werden sowohl auf chemischem Wege, als auch durch Messung der Spannungen, welche die betreffenden Kristallarten in galvanischen Ketten gegen eine bestimmte Elektrode zeigen.

a) Ein Beispiel, das nach der chemischen Methode besonders bequem zu untersuchen ist, bieten die Silizide des Kobalts. Silizium und Kobalt bilden folgende fünf Verbindungen: Co_2Si, Co_3Si_2, $CoSi$, $CoSi_2$ und $CoSi_3$.

Säuren wirken nur auf die Verbindungen, die mehr Co enthalten als 1 Atom Co auf 1 Atom Si; dasselbe gilt für die Anionen Cl, Br und J, sowie NO_3 und SO_4, die sich an den Kobaltsiliziden entladen. Dagegen wirkt Natronlauge, die bekanntlich Si leicht löst, auf Co aber nicht wirkt, nur auf die Verbindung $CoSi_3$. Ein Teil der Kobaltsilizide verhält sich also wie Co, der andere wie Si.

b) Bilden zwei Elemente eine Verbindung A_mB_n, so wird das Potential der Gemenge dieser Verbindung mit der überschüssigen A- oder B-Komponente in Abhängigkeit von der Zusammensetzung durch folgende Linien dargestellt.

Fig. 16 gibt die Spannungskonzentrationslinie für den Fall wieder, daß die Verbindung sich chemisch fast wie die edlere Komponente B verhält, und Fig. 17 gibt sie für den Fall, daß die Verbindung sich chemisch fast wie die unedlere Komponente A verhält.

Als Beispiele für den ersten Fall wären Sn und Te, welche die Verbindung SnTe bilden, anzuführen, oder ein komplizierteres Beispiel, Pb und Pd. Diese bilden die Verbindungen

Pb_2Pd, $PbPd$, X, $PbPd_2$ und $PbPd_3$.

Die Potentiale dieser fünf Verbindungen sind innerhalb der Messungsfehler gleich dem des Pd. Daher zeigen die Pb-Pd-Legierungen, solange sie Pb enthalten, die Spannung des Pb, und sowie dieses beim Ueberschreiten der Zusammensetzung Pb_2Pd verschwindet, die Spannung des Pd.

Als Beispiel für den Fall, daß sich die Verbindung wie die unedlere Komponente verhält, sind die Verbindungen Zn_3Sb_2 oder Cd_3Sb_2 anzuführen; das Potential der ersteren ist um nur 0,04 Volt edler als das des Zn, und das der letzteren um nur 0,02 Volt edler als das des Cd. Die beiden anderen Verbindungen ZnSb und CdSb zeigen nach Verlust des Zn oder Cd von ihrer Oberfläche die Wasserstoffspannung.

In chemischer Beziehung verhalten sich die binären Verbindungen, wie wir sahen, entweder wie die edlere oder wie die unedlere Komponente. Diesem Verhalten entsprechen ihre Potentiale, die sich entweder von dem ihrer edleren oder von dem ihrer unedleren Komponente nur sehr wenig, um höchstens einige 0,01 Volt, unterscheiden. Da die Potentiale der Metalle in der galvanischen Spannungsreihe sich gewöhnlich um einige 0,1 Volt unterscheiden, können durch jene geringen Abweichungen der Potentiale von denen der Komponenten keine Abweichungen im chemischen Verhalten der binären Verbindungen von dem ihrer einen Komponente bewirkt werden.

2. Die Kationen der metallisch leitenden Verbindungen werden in der Folge der Spannungsreihe durch edlere Kationen des Elektrolyten ausgetauscht.

Frisch geschmolzenes Bleisulfid zeigt in $PbCl_2$-Lösung gegen Blei am Elektrometer eine verschwindende Spannung, mit der Zeit wächst aber diese Spannung auf die des Wasserstoffs. Gegen die Wasserstoffelektrode zeigt dieses Bleisulfid in 2 n. H_2SO_4 eine verschwindend kleine Spannung. Das Pb-Ion im PbS wird also durch Wasserstoffionen ersetzt, und diese können leicht durch das $Cu^{\cdot\cdot}$-Ion ersetzt werden.

Die Mangansilizide Mn_2Si und MnSi zeigen in $ZnSO_4$-Lösung gegen Zn mit der Zeit wachsende Spannungen, die sich im Laufe von 24 Stunden der des Wasserstoffs nähern. In $CuSO_4$-Lösung gegen Cu und in Ag_2SO_4-Lösung gegen Ag verschwinden ihre Spannungen im Laufe einer Stunde fast vollständig. Bringt man das mit Ag-Ionen beladene Stück in eine $CuSO_4$-Lösung, so zeigt es gegen Cu die Silberspannung.

Durch diesen Ionenaustausch wird das Aussehen der Oberfläche nicht verändert, das Elektrometer zeigt uns aber mit Sicherheit diese unsichtbaren Beladungen an. Wie weit ins Innere der Elektroden dieser Ionenaustausch sich erstreckt, kann natürlich nicht bestimmt werden, er könnte sich nur auf die Ionen der Oberfläche oder auch auf tieferliegende Schichten erstrecken. Solche Beladungen sind bei den Verbindungen von Edelmetallen mit unedleren nicht zu beobachten, damit sie auftreten, muß die edlere Komponente ein Metalloid sein.

Aus der Tatsache, daß die binären Verbindungen von Metallen und Metalloiden entweder die Spannung ihres Kations oder die des edelsten Kations im Elektrolyten zeigen, darf wohl gefolgert werden, daß die Atome der Metalloide das Gitter zusammenhalten, während die des Kations austauschbar, also freier beweglich sind. Daß diese Kationen in verschiedenen Gittern nicht genau dasselbe Potential haben, wie das ihnen entsprechende Metall, ist wohl auf die Verschiedenheit der Gitterarten und die ihrer Parameter zurückzuführen.

Für die elektrolytisch leitenden binären Salze ist man auf Grund ihrer Reststrahlen schon früher zum Resultat gekommen, daß ihre Atome Ionen sind, da eine elektromagnetische Schwingung nur durch geladene Teilchen beeinflußt werden kann[2]).

Solange die Kationen und Anionen der binären Verbindungen nur um die Punkte ihrer Raumgitter schwingen und diese Plätze nicht verlassen, verhalten sich die binären Verbindungen und die Mischkristallreihen in der beschriebenen Weise. Ganz anders aber wird ihr Verhalten in Temperaturgebieten des Platzwechsels.

3. Die Spannungskonzentrationslinie binärer Mischungen. — Fügt man zu Quecksilber außerordentlich geringe Mengen eines unedleren Metalls, so nähert sich das Potential des Amalgams sehr bald dem dieses unedleren Metalls. Dieses Verhalten ergibt sich aus der bekannten Gleichgewichtstheorie von Nernst zwischen einer Elektrode und einem Elektrolyten, die beide zwei Metalle enthalten. Fügt man dagegen zu Kupfer, Silber oder Gold ein unedleres Metall, das mit ihnen Mischkristalle bildet, so wird bei gewöhnlicher Temperatur durch diese Zusätze das Potential dieser Metalle nicht verändert, auch wenn der Zusatz an unedlerem Metall ein recht bedeutender wird. Die wenigen Atome des unedleren Metalls, die sich in der Oberfläche der Legierung befinden, verlassen diese schnell, und die Oberfläche enthält dann nur die Atome des edleren Metalls und verhält sich daher wie dieses. In diesem Fall besteht kein Gleichgewicht zwischen der Elektrode und dem Elektrolyten, weil in der Elektrode sich durch Diffusion keine bestimmte Konzentration herstellt. Erhöht man aber die Temperatur dieser Legierungen, bis in ihnen die Diffusion lebhaft wird, so zeigen auch sie, wie die Amalgame, bei sehr geringem Gehalt an unedlerem Metall fast die Spannung dieses Metalls. Die Spannung der Mischkristallreihen eines edleren Metalls mit einem unedleren ist also in hohem Maße von der Temperatur abhängig. Zur Erreichung des Gleichgewichtspotentials des Mischkristalls muß in ihm die innere Diffusion beider Atomarten sich hergestellt haben.

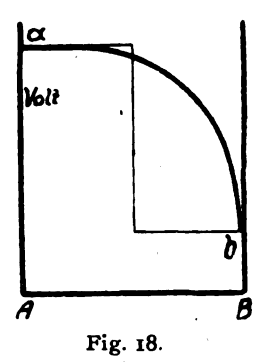


Fig. 18.

Mißt man die Spannung einer Elektrode aus reinem Gold gegen die von Au-Zn-Mischkristallen mit 1—5 % Zn in geschmolzenem $ZnCl_2$ bei 300°, so findet man Spannungen, die sich der des Au gegen Zn nähern, deren Betrag aber ziemlich schnell abnimmt, weil aus den Mischkristallen das Zn verdampft oder oxydiert wird.

Die Spannungen einer lückenlosen Mischkristallreihe gegen ihr edleres Metall im Temperaturgebiete, in dem die innere Diffusion nicht merklich ist, wird durch die gebrochene Linie der Fig. 18 wiedergegeben, und die, in dem die innere Diffusion besteht, durch die zuerst schnell, dann langsam ansteigende Kurve.

4. Die Spannungskonzentrationslinie binärer Gemenge mit Kristallarten singulärer Zusammensetzung. — Ganz Analoges findet man bei den Kristallarten singulärer Zusammensetzung. Auch

hier ist, wie erwähnt, die Spannung eines Teils dieser Kristallarten im diffusionslosen Temperaturgebiet fast gleich der der edleren Komponente, während die des anderen Teils fast gleich ist der der unedleren Komponente. Fig. 19 bringt das zum Ausdruck. Die Spannung des edleren Metalls gegen das unedlere ist durch die Differenz der Spannungen $a - b$ gegeben. Die Differenz der Spannungen der beiden Verbindungen $A_m B_n$ und $A_p B_q$ gegen die des unedleren Metalls ist nur ganz gering, einige 0,01 Volt, und dasselbe trifft für die Differenz der Spannung der Verbindung $A_r B_s$ gegen die des edleren Metalls zu.

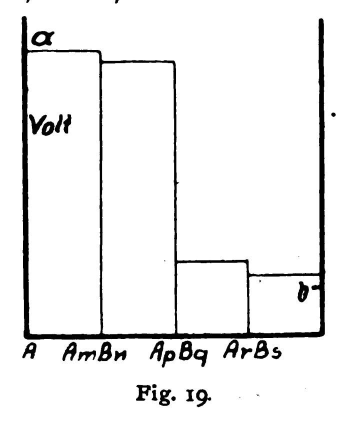


Fig. 19.

Wollte man auf Grund der geringen sprungweisen Spannungsänderungen beim Auftreten einer Verbindung anderer Zusammensetzung die Konzentrationen dieser Sprünge aufsuchen, so würde man so manche Verbindung übersehen, wenn der Betrag des Sprunges innerhalb der Messungsfehler liegt. Nun kommt es auch vor, daß der Hauptsprung in eine Misch-

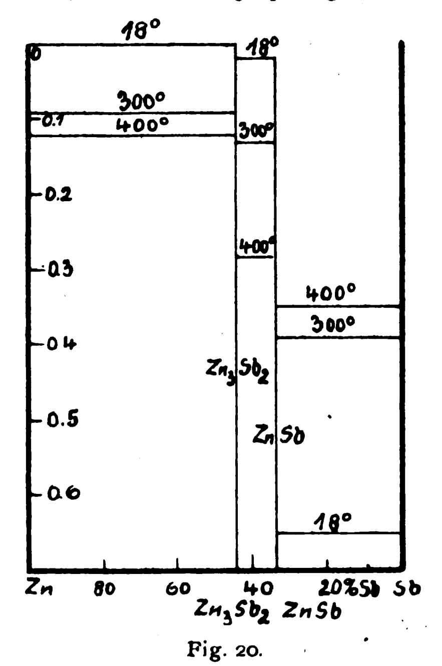


Fig. 20.

kristallreihe fällt, und man würde dann auf Grund der früheren Auffassung der Spannungskonzentrationslinien zum Schluß kommen, daß eine neue Kristallart singulärer Zusammensetzung auftritt, während tatsächlich das nicht der Fall ist, sondern es sich um den Spannungssprung in einer Mischkristallreihe handelt. In der Tat haben frühere Beobachter diese Irrtümer nicht vermeiden können. Die frühere gangbare Annahme, daß ein starker Sprung der Spannungskonzentrationslinie auf das Auftreten einer Kristallart singulärer Zusammensetzung hinweist, und die, daß ihrem Auftreten ein merklicher Sprung entsprechen müßte, treffen beide nicht zu. Sie würden zutreffen, wenn es sich um Gleichgewichte zwischen den Elektroden und dem Elektrolyten handeln würde. In der Tat: Führt man die Messungen der Spannungskonzentrationslinie bei erhöhter Temperatur aus, so findet man die aus der Gleichgewichtslehre sich ergebenden Folgerungen. Ein Beispiel soll das verdeutlichen.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Verbindung $Zn_3 Sb_2$ um nur 0,04 Volt edler als Zn, und die Verbindung Zn Sb verhält sich wie Sb, da sie sich in Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht schneller als Sb löst, während die Verbindung $Zn_3 Sb_2$ sich leicht in Salzsäure löst. Bei erhöhter Temperatur wird die Verbindung $Zn_3 Sb_2$ merklich edler als Zn und die Verbindung Zn Sb merklich unedler als Sb.

Ein Zylinder, bestehend aus der betreffenden Zn-Sb-Verbindung, tauchte in geschmolzenes $Zn Cl_2$ und in dieses ein dünnwandiges Probierglas, in dem sich ebenfalls geschmolzenes $Zn Cl_2$ befand, in das eine Zn- oder Sb-Stange tauchte. Das Probierglas diente als bequemer Zwischenelektrolyt; bei elektrometrischen Messungen kam sein Widerstand nicht in Betracht. Die Resultate der Messungen sind in folgender Tabelle und in Fig. 20 wiedergegeben.

	Temperatur °C	Nach 15 Min. Volt	Nach 30 Min. Volt	Nach 45 Min. Volt	Nach 60 Min. Volt
Sb Zn + Sb . . .	300	0,306	0,304	0,303	0,305
32 % Zn, 68 % Sb gegen Sb	400	0,245	0,237	0,228	0,230
Dasselbe gegen Zn	300	0,204	0,207	0,204	0,203
	400	0,225	0 215	0,204	0,201
$Sb_2 Zn_3$ + Zn Sb . .	300	0,441	0,436	0,434	0,432
43 % Zn 57 % Sb gegen Sb	400	0,305	0,243	0,288	0,284
Dasselbe gegen Zn	300	0,051	0,056	0,060	0,064
	400	0,150	0,152	0,155	0,157
Zn gegen Sb . .	300	0,504	0,504	0,499	0,496
	400	0,453	0,444	0,443	0,439

Die Summe der Spannungen jeder der beiden Verbindungen gegen Zn und Sb ist innerhalb der Fehlergrenzen gleich der von Zn gegen Sb.

Wie aus Fig. 20 ersichtlich, ändert sich die Spannungskonzentrationslinie mit der Temperatur in der Weise, daß die Potentiale der Verbindungen, die bei gewöhnlicher Temperatur sich von denen der Komponenten sehr wenig unterscheiden, bei erhöhter Temperatur ganz

erhebliche Spannnungsunterschiede aufweisen. Man kann also sagen, daß erst durch das Auftreten der inneren Diffusion ein der Verbindung eigentümliches Potential hervorgerufen wird. Hierzu ist es notwendig, daß beim Platzwechsel der beiden Atomarten im Raumgitter sich nirgends eine der beiden Ionenarten anhäuft, daß also beim Platzwechsel die beiden Ionenarten paarweise oder in Gruppen die Plätze mit einem anderen Paar wechseln, oder daß sie als Molekül diffundieren; und mit dem Auftreten des Moleküls stellt sich auch ein dem Molekül spezifisches Potential der ganzen Masse her. In diesem Temperaturgebiet tritt auch der Unterschied zwischen einer Mischkristallreihe und einer Reihe von Verbindungen deutlich hervor, vor allem an der Abhängigkeit ihrer Potentiale von der Zusammensetzung, die im letzten Grunde dadurch bedingt wird, daß in den Mischkristallen die Atome einzeln diffundieren, in den Verbindungen aber als Gruppen.

Der Begriff des Moleküls ist mit der Erscheinung der Diffusion eng verknüpft, da als Moleküle die kleinsten Teile bezeichnet werden, die sich selbständig bewegen. Wenn in dem Kristall einer Verbindung die beiden Atomarten nur um ihre Gitterpunkte schwingen, also nicht diffundieren, was aus ihren Potentialen und ihrem chemischen Verhalten zu ersehen ist, dann verliert der Begriff des Moleküls seinen Sinn. Daher haben diejenigen, welche den ganzen Kristall als Molekül ansprechen, ebenso recht wie diejenigen, welche ihn als eine Ansammlung von Atomen betrachten. Da aber in allen binär zusammengesetzten Kristallen in der Nähe ihrer Schmelzpunkte Diffusion eintritt, so hat in diesem Gebiet der Begriff Molekül nicht nur einen Sinn, sondern auch eine bestimmte physikalische Bedeutung, die an deren verschiedenem Verhalten in den beiden Temperaturgebieten zu erkennen ist.

Verliert auch bei Diffusionslosigkeit in dem binären Kristall der Begriff des Moleküls seinen Sinn, der Begriff der Verbindung bleibt hier unangetastet bestehen, obwohl die Kationen der Oberfläche sich fast wie die der betreffenden Komponente verhalten. Denn es besteht eine erhebliche Energiedifferenz zwischen der binären Verbindung und ihren Komponenten.

1) Die chemischen und galvanischen Eigenschaften der Mischkristalle und ihre Atomverteilung. Leipzig 1919. — 2) Rubens, Ber. der Akad. in Berlin 1, 47 (1917).

(Fortsetzung des Berichtes folgt.)

DIE ÜBERSPANNUNG AUF DEN ELEKTRODEN IN ZUSAMMENHANG MIT DER HYDRATATION DER IONEN.

Von *N. Isgarischew* und *Sophie Berkmann.*

Einleitung.

Wenn man die Literatur über die Fragen der Ueberspannung der Zeitperiode vor dem Kriege und auch derjenigen, die uns von Anfang 1915 an zur Verfügung stand, durchsieht, so bekommt man den Eindruck, daß in dieser Frage das letzte Wort noch nicht gesprochen ist. Die größte Aufmerksamkeit legte man auf die Erscheinungen, die von der Natur und dem Charakter der Elektroden, von der Natur der zur Ausscheidung kommenden Gase, von der Oberflächenspannung auf den Berührungsgrenzen des Gases, der Elektroden und des Lösungsmittels abhängig waren, wobei gerade diese Faktoren als Grundlage der früher angenommenen Theorien betrachtet wurden; der Einfluß des Elektrolyten und des Lösungsmittels wurde regelmäßig wenig in Betracht gezogen.

Für die theoretischen Anschauungen, die auf den oben erwähnten Prinzipien aufgebaut wurden, kann man folgende Beispiele als charakteristisch bezeichnen: Nernst[1]) meint, die Grundursache der Ueberspannung liege in den Schwierigkeiten und den Hindernissen, die das Gas beim Freiwerden auf der Elektrode zu überwinden hat. Der Prozeß der Ausscheidung des Gases verläuft nach Anschauung des Forschers in zwei Stufen: Nach der Entladung muß die sich im Gaszustand bildende Substanz zuerst von der Elektrode absorbiert werden und kann erst nach Sättigung ihrer Oberfläche beim Prozeß der Elektrolyse wieder regelmäßig freiwerden. Ohne vorherige Absorption kann also keine regelmäßige Entwicklung des Gases, d. h. kein regelmäßiger Prozeß der Elektrolyse stattfinden. Daraus geht hervor, daß Metalle mit unebener, stark ausgebildeter Oberfläche, die die Absorption der Gase günstig beeinflussen, z. B. Platinschwarz, auch ihr Freiwerden leichter gestalten, weshalb auch die Ueberspannung auf diesen Flächen kleiner sein muß; diese letzte Annahme steht im Einklang mit den experimentellen Resultaten. Haber und Ruß[2]) nehmen an, daß auf der Fläche der Elektrode sich ein Gashäutchen bildet, das die dielektrischen Eigenschaften an der Grenze des Metalls und des Lösungsmittels verändert, so daß man es als Dielektrikisolator ansehen kann, der die Anwendung eines größeren Potentials für die Elektrolyse nötig macht. Wenn das Metall größere Absorptionsfähigkeit für das Gas besitzt, so muß die auf der Oberfläche adsorbierende Gasmenge allmählich in die inneren Teile des Metalls sich verbreiten; kann also nicht die Gashaut die nötige Dichtheit erreichen, bei welcher die

Ueberspannung größere Werte hat. Im Falle von Metallen mit glatten Oberflächen, die wenig zur Absorption der Gase in das Innere geeignet sind, kann solch eine Haut eine große Entwicklung erreichen und dadurch ausgeprägte Erscheinungen der Ueberspannung hervorrufen.

Möller[3]) stellt in den Vordergrund als Ursache der Ueberspannung die Erscheinung der Oberflächenspannung an der Berührungsgrenze der Elektrode, des Lösungsmittels und des Gases, in der Annahme, daß die Oberflächenspannung beim Freiwerden der Gase ein gewisses Hindernis sei, und somit die Ueberspannung vergrößert, und zwar um so mehr, je größer die Kapillarspannung ist. Möllers Anschauungen beruhen auf einer ganzen Reihe von Versuchen, die auf einen gewissen Parallelismus zwischen dem Wachstum der Größen der Ueberspannung und Kapillarspannung des betreffenden Metalls hinweisen, wobei diese Beziehungen durch die Formel $G = \frac{e^{a\vartheta} - 1}{b}$ ausgedrückt werden können, wo G = Ueberspannung, ϑ = Randwinkel der Gasblase, die Metall und Lösungsmittel berührt, also ein Maß der Kapillarspannung ist; a und b sind Konstanten.

Newberry[4]), der ausschließlich der Oberfläche der Elektrode die führende Rolle zuspricht, glaubt die Ursache aller Veränderungen der Größe der Ueberspannung in der Bildung besonderer chemischer Verbindungen erblicken zu dürfen. Dieser Idee nach, bilden sich auf der Kathode Wasserstoffverbindungen, deren Eigenschaften und Zusammensetzung, entsprechend der verschiedenen Stellung des Metalls im periodischem System, sich verschiedenartig gestalten. Die Anodenpolarisation[5]) auf Platin läßt sich durch Bildung der Platinoxyde erklären. Die Theorie von Newberry scheint wenig begründet zu sein, weil die Polarisationsgröße, die er wählte, um sie zu rechtfertigen, einen ziemlich zufälligen Charakter tragen.

Wenn auch der Wert dieser Theorien, und insbesondere der drei ersten, nicht geleugnet werden kann und auch durchaus anzunehmen ist, daß der Zustand der Oberfläche des Metalls einen bestimmten Einfluß auf die Zersetzungsvorgänge des Elektrolyten ausübt, so kann man andererseits die vielen Tatsachen nicht vergessen, die bei der Elektrolyse auf den großen Einfluß des Lösungsmittels selbst hinweisen, was besonders klar aus der experimentellen Untersuchung der Polarisationserscheinungen hervorgeht.

Diesem Gesichtspunkte entsprechend stellten wir uns als Aufgabe die Untersuchung der Zersetzungswerte E einer Reihe von Elektrolyten mit gleichen Anionen, und zwar SO_4'', um als erstes Ziel festzustellen, ob die Zersetzungswerte der Anionen von der Natur des Elektrolyts abhängig seien. Die Angaben, die man in der Literatur vorfinden kann, geben kein abschließendes Urteil über die Elektrodenvorgänge, die sich auf der Anode bei der Elektrolyse von Sulfaten abspielen. Wir finden in der Literatur für die beiden Anionen, für OH', das sich bei der Dissoziation des Wassers bildet, und für SO_4'' zwar ihre Zersetzungswerte[6]), d. h. 1,68 Volt und 1,9 Volt (ε_h), aber auf Grund dieser Zahlen kann man sich a priori keine Vorstellung über die Form unserer Stromspannungskurven bilden. Zwar konnte man, theoretischen Anschauungen nach, zwei Biegungspunkten der Polarisationskurven erwarten: Die eine, dem Potential der OH'-Entladung entsprechende, niedriger liegende, die andere höher liegende der SO_4''-Ionen; doch war andererseits vorauszusehen, daß in der Tat die Erscheinungen der Ueberspannung, die von allen Einzelheiten des Experiments im ganzen abhängig sind, sowie andere individuelle Komplizierungen das ganze Bild scharf beeinflussen können, indem sie die Reihe der Werte E verändern oder sogar einzelne Zersetzungspotentiale in einem Punkte zur Vereinigung bringen. Wie es scheint, sind gerade diese Tatsachen schuld daran, daß in der wissenschaftlichen Literatur noch keine endgültige Einigung über die Art der Ausscheidung der Ionen aus den Sulfatlösungen[7]) erzielt werden konnte.

Die Kurven, die wir erhielten, zeigen nur einen ausgeprägten Knick ohne Unebenheiten nach ihm, steigen scharf an (siehe Fig. 22) und geben ein ganz einfaches Erscheinungsbild, auch wenn die Potentiale an den Klemmen sehr hochwertig sind (bis 9—10 Volt). Bei unseren Versuchsbedingungen haben wir praktisch nur mit einem Elektrodenprozeß zu tun, der sich, wie es scheint, auf die Abscheidung von SO_4'' beschränkt. Wenn man in Betracht zieht, daß die Versuche in 2 n. und 1 n. Salzlösungen ausgeführt wurden, die die Ionen OH' nur in Mengen $0{,}78 \times 10^{-7}$ n. enthielten, während die Konzentration von freiem SO_4'' in den Grenzen von 0,22—0,58 n. variierte, so muß der Prozeß der Ausscheidung von SO_4'' unbedingt der ausschlaggebende sein und der einzige Knick unserer Kurven höchstwahrscheinlich diesem letzteren Prozeß entsprechen. Man kann dabei aber nicht leugnen, daß freie OH'-Ionen sich auch bei unseren Bedingungen entladen, nur muß dieses letztere Potential der Größe der Zersetzungsspannung der Sulfationen naheliegen, d. h. der Knick, der dem Potential der Ausscheidung der Hydroxylionen entspricht, durch die stärker ausgeprägte Zersetzung von SO_4'' maskiert sein. Diese letztere Tatsache bewirkt vielleicht die Zerflossenheit der Knickungsstellen unserer Kurven sowie die ziemlich bedeutende Steigerung in ihrem unteren Teile[8]) (Reststrom).

6

Versuche.

Die Versuche wurden in einem durch einen paraffinierten Korken luftdicht verschlossenen zylindrischen Gefäße durchgeführt (Fig. 21); durch den Korken treten in das Gefäß: Ein Rührer (R) mit einem Quecksilberverschluß, zwei Elektroden (E_1 und E_2), ein Heber (H) zur Verbindung mit dem Bezugselement (0,1 n. Kalomelelektrode) und ein Rohr zur Einführung und

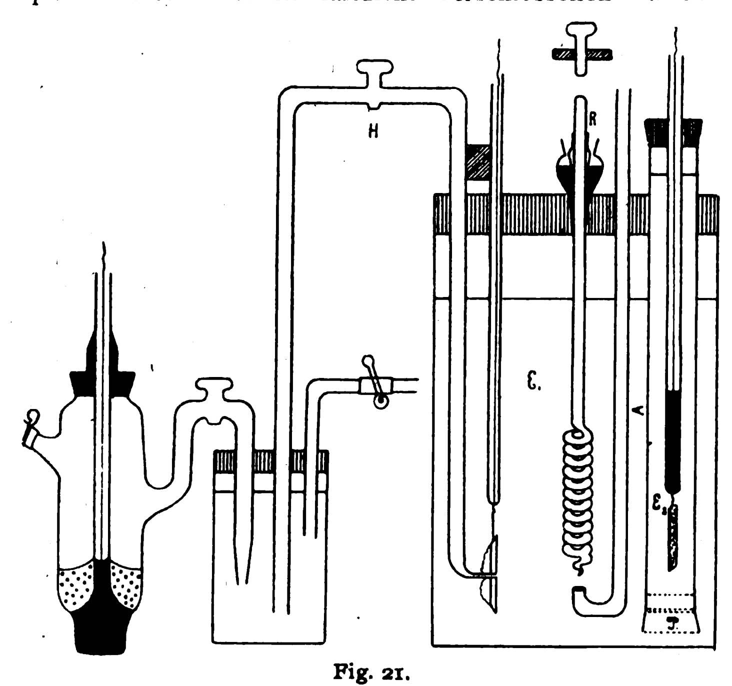


Fig. 21.

Fig. 22.

Ausführung des Wasserstoffs, falls die Messung in H-Atmosphäre ausgeführt wurde. Die Elektrode E_1, deren EK gemessen wurde, war aus einer Platinplatte gemacht (wirksame Oberfläche 2×2 qcm) und stand mit einem normalen Halbelement in Verbindung durch Vermittlung eines Hebers, der in die Elektrode von der hinteren Fläche eingesetzt wurde und durch die Elektrodenplatte zu der vorderen Fläche zog, so daß die Oberfläche des Metalls und das Ende der Röhre sich in einer Ebene befanden[9]). Nach dem Austritt aus dem elektrolytischen Bade tauchte der mit einem Hahn versehene Heber in eine Zwischenflüssigkeit KCl, an welche sich unmittelbar das normale Halbelement anschloß.

Um die aktive Oberfläche der Elektrode genau feststellen zu können, wurde ihre hintere Seite, die nicht zur anderen Elektrode gerichtet war, durch eine Schicht Isolationsmasse bedeckt (2 Teile Paraffin und 1 Teil Guttapercha). Sie zeichnete sich durch Stabilität und gutes Festhaften auf dem Metalle aus. Als zweite Elektrode diente eine Platinplatte, die in das Rohr eingesteckt wurde und durch Pergament abgeschlossen war, das als Diaphragma diente. (Messung vermittelst des Kompensationsverfahrens.) Die Stromspannungskurven wurden auf folgende Weise erhalten: Die Elektroden wurden mit steigender Klemmspannung der Wirkung des Polarisationsstroms ausgesetzt (Präzisions-Voltmeter und Milliamperemeter). Stabiles Gleichgewicht wurde gewöhnlich nach etwa 15 Minuten erreicht. Mit Hilfe dieser Kurven (Fig. 22) erhielten wir die Knickpunkte der Zersetzungswerte der untersuchten Anionen.

Wie es oft der Fall ist, gaben die Stromspannungskurven keinen scharfen Knickpunkt, deshalb kann auch der Biegungspunkt graphisch als Stelle der Ueberkreuzung von Linien, die als Fortsetzung beider Zweige der Kurven dienen, definiert werden.

In der Tabelle 1 sind die Stromdichten d $\left(\frac{\text{Amp.}}{\text{qcm}}\right)$

Tabelle 1.

1 n. Lösungen

Milliamp.	1,8	2	2,2	3	5	6	7	8	9	10	11	12	13	15	16	18	20	25
H_2SO_4 .	0,960	—	—	1,224	—	1,300	1,342	—	—	1,370	—	—	1,4002	—	—	1,425	—	—
Rb_2SO_4 .	0,5632	—	0,689	1,804	1,2378	—	—	1,2545	—	1,275	—	1,308	—	—	1,315	—	1,3318	1,3694
$Al_2(SO_4)_3$	—	1,018	1,090	1,140	1,2102	—	1,2272	—	1,264	—	—	1,282	—	—	—	1,2963	—	—
K_2SO_4 .	0,6142	0,7696	0,8276	1,0247	1,1762	—	1,232	—	—	—	1,276	—	—	—	1,2784	—	1,3023	—
$(NH_4)_2SO_4$	—	0,854	0,906	1,066	1,1460	1,2065	—	—	—	1,272	—	—	1,3127	—	—	—	1,3495	—
Na_2SO_4 .	0,5300	0,6608	0,8063	1,0866	1,162	—	1,214	—	1,230	—	1,258	—	—	1,281	—	—	1.314	1,329
Li_2SO_4 .	—	0,863	0,885	0 9649	1.0847	—	—	1,180	—	—	1,2162	—	—	—	1,246	—	—	—
$MgSO_4$.	0,834	0,866	0,956	1,010	1,1151	1,1624	—	1,1943	—	1,215	—	—	1,2474	—	—	—	1,2873	—
$ZnSO_4$.	—	0,923	0,9355	1,0112	—	1,0995	—	1,1387	—	—	—	1,2232	—	1,253	—	1,2642	1,286	—
$CuSO_4$.	1,0038	—	—	1,074	1,137	—	—	1,172	—	1,203	—	1,215	1,222	—	1,233	—	—	—
$MnSO_4$.	—	—	0,3729	0,3907	0,4879	0,5819	0,7447	0,999	—	—	—	1,1274	—	1,175	—	—	1,228	—
$NiSO_4$.	0,7715	0,8805	—	0,9075	0,9538	—	—	0,9742	—	0,9884	—	—	1,056	—	—	1,020	— 23	1,0531
$NiSO_4$. H_2SO_4 . }	0,5n.	1,0334	1,136	1,1862	—	—	1,202	—	1,215	—	1,2174	—	—	—	1,224	—	1,2332	1,236

und Spannungswerte gesammelt, die zur Darstellung der Kurven dienten[10]) (Fig. 22).

B e s p r e c h u n g d e r E r g e b n i s s e. Die von uns erhaltenen Zersetzungswerte für eine ganze Gruppe von Sulfaten (Tabelle 2) zeigen eine große Mannigfaltigkeit der Größen E bei verschiedenen Molekülen, was einerseits etwas überraschend ist, da der Charakter des Elektrodenprozesses, die Konzentration der Gruppe SO_4'' und der Hydroxylionen in allen Lösungen (mit Ausnahme der Schwefelsäure, die weniger freie OH' enthält) gleich ist.

Um dieses, von uns beobachtete Bild zu erklären, verglichen wir die von uns erhaltene Reihe von Zersetzungsspannungen (Tabelle 2) mit einigen physikalischen Eigenschaften der Lösungen selbst, die voraussichtlich einen Einfluß auf die Zersetzungsspannung der Anionen haben können, d. h. mit der Dissoziation γ und mit der Oberflächenspannung α, wobei diese Größen teilweise aus den Tabellen von L a n d o l t und B ö r n s t e i n entnommen, teilweise auf Grund der letzten ausgerechnet wurden; α bezeichnet die nach der Kapillarhebung und α_0 die nach der Wellenlänge bestimmte Oberflächenspannung.

Die Werte von α zeigen uns keine solche Veränderung der Größen der Oberflächenspannung, die dem Zustand auf der Grenze Elektrode — Elektrolyt entspricht, jedenfalls muß aber der Charakter der Veränderung in Abhängigkeit vom Elektrolyt in allen obenerwähnten Fällen sich analog gestalten und auch die Veränderungen der Oberflächenspannung unserer Lösungen parallel mit den Reihen α verlaufen.

Tabelle 2.

1 n. Lösungen	E_c	H	H_R	H_2O	γ	α	α_0
H_2SO_4 . .	1,370	0	0	1—2	0,516	75.09	—
Rb_2SO_4 .	1,265	14	—	0	0,576	—	—
$Al_2(SO_4)_3$.	1,235	—	—	18	—	—	—
K_2SO_4 . .	1,215	16	22	0	0,539	72,3	71,66
$(NH_4)_2SO_4$	1,200	17	—	0	0,516	—	77.8
Na_2SO_4 .	1,179	66	71	10	0,456	74.47	72,5
Li_2SO_4 . .	1,175	120	158	2	0,406	—	—
$MgSO_4$.	1,165	—	—	7	0,255	73.5	74.5
$ZnSO_4$ . .	1,160	—	—	7	0,233	72,9	77.04
$CuSO_4$ . .	1,127	—	—	5	0,226	72,7	70,80
$MnSO_4$ . .	1,075	—	—	4—7	—	—	76,42
$NiSO_4$ . .	0,970	—	—	7	—	—	74,67
$NiSO_4$ + H_2SO_4	1,200	—	—	—	—	—	—

Tabelle 3.

$^1/_{10}$ n. Lösungen

Milliamp. Volt	1	2	3	4	5	6	7	9	10	11	12,5	14	16	17	20
H_2SO_4	—	1,1202	1,157	1,165	1,1846	1,192	1,198	1,2065	1,210	1,215	1,225	—	1,237	—	1,2447
Rb_2SO_4 . . .	0,4311	—	1,0658	1,115	1,1692	—	1,2130	1,245	1,255	1,260	—	1,2857	—	1,3074	1,344
K_2SO_4	—	0,5475	1,113	—	1,179	—	1,2094	1,224	—	—	1,2448	1,255	—	1,266	1,279
$CuSO_4$	—	0,9796	1,0365	1,0601	1,094	1,1056	1,1465	1,1754	—	1,183	—	1,198	1,200	—	—
$MgSO_4$ . . .	0,8584	—	1,0604	1,075	1,1043	—	1,1606	—	1,1892	—	1,190	1.206	—	1,2262	1,2296
$(NH_4)_2SO_4$ . .	0,8788	1,0404	1,089	—	1,1365	—	1,1816	—	1,2196	—	—	1,2535		1,2783	1,289
CSO_4	0,9105	—	1,0888	1,115	1,1295	1,149	1,153	—	1,1677	—	1,185	1,2064	—	—	1,2359
$Al_2(SO_4)_3$ . . .	1,004	—	1,1002	1,1175	1,1317	—	1,1516	—	1,1705	1,178	—	1,1943	—	1,2053	1,2155
Na_2SO_4 . . .	0,9343	1,0354	1.0663	—	1,1066	1,115	1,1286	1,1406	—	1,1505	—	1,175	1,182	—	1,1891
Li_2SO_4 . . .	0,9474	1,026	1,0542	—	1,0887	—	1,106	1,1186	1,1296	—	1,125	—	1,1593	1,1737	—
$ZnSO_4$	0,7994	0.8325	0,902	0,958	—	1,0072	1,0193	1,0357	—	1,048	—	1,068	—	—	—
$NiSO_4$	—	0,6163	0,912	0,937	0,9526	0,9653	—	—	—	—	0,9962	—	1.011	—	—

Tabelle 4.

$^1/_{10}$ n. Lösungen	Zersetzungswerte nach der ersten Knickung
Rb_2SO_4	1,21
K_2SO_4	1,19
H_2SO_4	1,17
$(NH_4)_2SO_4$	1,135
$Al_2(SO_4)_3$	1,125
$CdSO_4$	1,125
Na_2SO_4	1,100
Li_2SO_4	1,075
$MgSO_4$	1,06
$CuSO_4$	1,06
$ZnSO_4$	1,01
$NiSO_4$	0,95

Tabelle 5.

$^1/_{10}$ n. Lösungen	Zersetzungswerte nach der zweiten Knickung
H_2SO_4	1,225
Rb_2SO_4	1,21
K_2SO_4	1,19
$CuSO_4$	1,18
$MgSO_4$	1,16
$(NH_4)_2SO_4$	1,135
$CdSO_4$	1,125
$Al_2(SO_4)_3$	1,125
Na_2SO_4	1,100
Li_2SO_4	1,075
$ZnSO_4$	1,01
$NiSO_4$	0,95

Die Zahlenergebnisse der Tabelle 2 lassen uns folgende Schlüsse ziehen:

1. Die Größe α, d. h. die Oberflächenspannung, steht absolut in keiner Beziehung mit der Reihe der Zersetzungswerte E, die in absteigender Reihe geordnet sind.

2. Der Dissoziationsgrad γ hat auch keine direkte Beziehung zu der Reihe E, und wenn man überhaupt irgendwo auf einen Zusammenhang der Reihen blicken kann, so ausschließlich in dem Punkte, daß γ einiger Salze sich parallel mit der Steigerung der Polarisation E vergrößert. Dieser Umstand weist offensichtlich darauf hin, daß E in keiner Beziehung zu γ steht, denn a priori könnte man gerade das Umgekehrte erwarten, d. h. Herabsetzung der Polarisation mit Vergrößerung der Konzentration der freien SO_4''-Ionen.

3. Somit kann man hier die Schlußfolgerung ziehen, daß die Zersetzungsspannung von der Geschwindigkeit[11]) des Anodenprozesses abhängig ist, und daß bei größerer Geschwindigkeit der Wert von E kleiner sein wird, d. h. ein niedrigeres Potential für die Zersetzung erforderlich sein wird als in dem Fall, wo die Geschwindigkeit des Elektrodenvorganges durch eine kleinere Größe dargestellt ist.

Um die Ursachen der Verschiedenheiten in der Geschwindigkeit des Anodenprozesses für die untersuchten Elektrolyte klarzustellen, wollen wir den Gang der Veränderungen der Größen E mit dem Grad a) Molekülhydration (Reihe H_2O) und b) Ionenhydratationen (Reihe H und H_R) vergleichen.

a) Als Maß der Hydratationsgrößen der Moleküle von Elektrolyten wurde nach Jones[12]) die Zahl der Moleküle des Kristallisationswassers angenommen, die einen Bestandteil der untersuchten Salze bilden, d. h. wir gingen von der Voraussetzung aus: Je mehr Wasser an der Bildung von Kristallen teilnimmt, um so größer ist die Fähigkeit zur Hydratation der Moleküle. Die Zusammenstellung der Reihen E und H_2O zeigt unbestreitbar, daß kein Zusammenhang zwischen diesen Größen besteht. b) Die Ergebnisse über die Hydratation der Ionen wurden den Arbeiten von Remy[13]) entnommen, der sie aus den Geschwindigkeiten der Ionenbewegung, entsprechend dem Stocksschen Gesetz, ausgerechnet hatte: $E = \frac{6\pi\eta r u}{H}$, wo η = Viskosität, E = die Ladungsgröße, r = Radius und H = das Potentialgefälle ist. Mit Hilfe dieser Formel wurde zuerst r, der Radius des hydratierten Ions, festgestellt; dann wurde von Remy die Zahl der Wassermoleküle, die sich mit Ionen vereinigt haben, ausgerechnet, wobei: 1. das Atomgewicht des Metalls, 2. der Radius der Wassermoleküle = 1,626, 3. Angaben über das Wasservolumen in hydratierten Molekülen in Betracht gezogen wurde, von der Voraussetzung ausgehend, daß das Hydrat Kugelform besitzt. Dabei wurden genügend genaue Resultate für die einwertigen Ionen erhalten, die wir in unserer Arbeit benutzten. Die relativen Mengen des hydratierenden Wassers sind in der Reihe H[14]) wiedergegeben und zeigen einen sehr interessanten Zusammenhang mit der Reihe E. Parallel der Vergrößerung der Zahl der Wassermoleküle, die die Kationen hydratieren, verkleinert sich die Größe E, d. h. die Entladung des Anions geschieht bei einem niedrigeren Potential, was durch die Hydrattheorie der Lösungen erklärt werden kann; je mehr Hydratwasser das Kation binden kann, um so weniger günstig gestalten sich die Verhältnisse für die Hydratation des Anions SO_4, da dem Prinzip des chemischen Gleichgewichts gemäß, Ionen, das hydratierende Wasser und das ungebundene Wasser in einem bestimmten Gleichgewicht, entsprechend dem Massenwirkungsgesetz, sich befinden müssen. Wenn also das eine oder andere Kation eine größere Menge Wasser bindet, so kommt dem Anionanteil eine entsprechende Menge des Lösungsmittels zu, d. h. mit der Steigerung der Hydratation der Kationen muß die Hydratation der Anionen fallen. Da die Reduzierung der Hydratation der Anionen parallel der Verkleinerung E der Zersetzungsspannung geht, so muß offenbar diese letzte Größe auch im Zusammenhang mit der Hydratation der Anionen stehen. Im Falle eines komplizierteren Hydrates geht der Elektrodenprozeß viel schwerer vor sich, oder richtiger gesagt, verläuft er viel langsamer als im Falle einfacherer Hydrate, was die Größenzunahme von E beeinflußt, mit anderen Worten, die Ueberspannung vergrößert.

Der Anodenprozeß selbst kann durch folgende Schema, z. B für die Lösung Na_2SO_4, ausgedrückt werden:



1. $SO_4'' + 2 \oplus = SO_4$,
2. $SO_4 = SO_3 + O$,
3. $Na_2SO_4(H_2O)_r \rightleftarrows 2 Na(H_2O)_{66} + SO_4''(H_2O)_m$,
4. $SO_4''(H_2O)_m \rightleftarrows SO_4'' + H_2O$.

Auf Grund aller oben angeführten Tatsachen muß man als Ursache der Verlangsamung des Anodenprozesses die nicht genügend schnelle Neubildung von freien SO_4''-Anionen aus ihren Hydratverbindungen annehmen, die die bei der Elektrolyse zur Entladung kommenden freien Ionen substituieren (Prozeß 3 und 4). Wenn man annimmt, daß diese Erklärung durch die tatsächlichen Angaben für die Metallsalze der ersten Gruppe und für Schwefelsäure genügend begründet ist, so haben wir das Recht, auch auf Lösungen von Salzen der Metalle der zweiten und anderen Gruppen, wo genaue Ergebnisse über ihre Hydratation fehlen, diese Erklärung auszudehnen. Aus diesem Grunde gestaltet sich die Hydratation dieser Metalle größer als für die früher erwähnte Gruppe, wobei die Hydratationsfähigkeit in der Richtung von $MgSO_4$ zu $NiSO_4$ zunimmt (Tabelle 2).

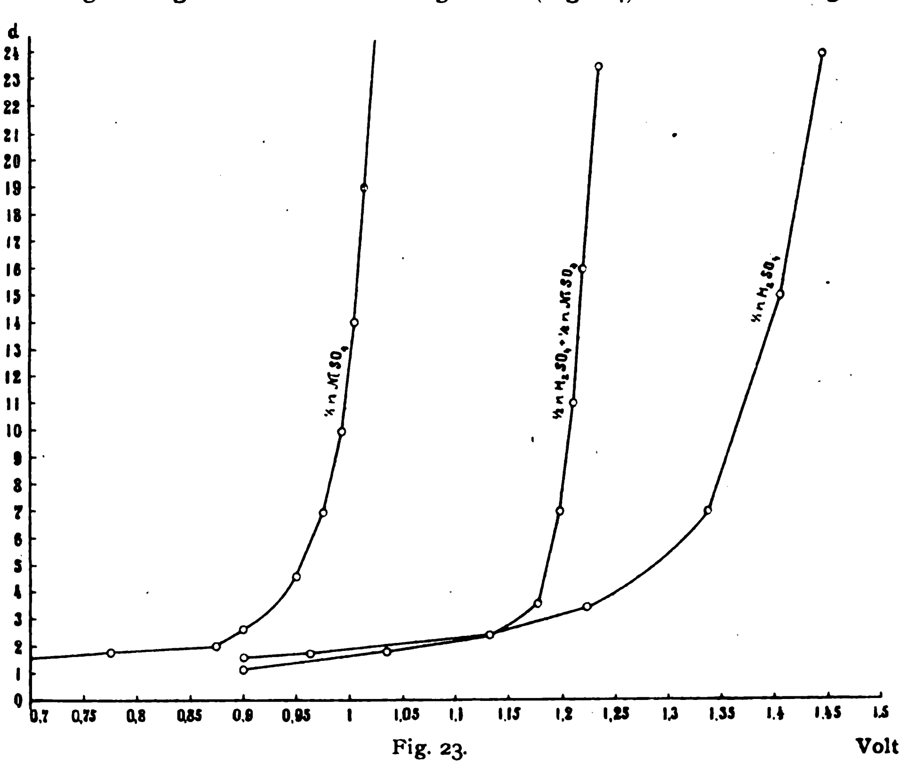


Fig. 23.

Die Vermutung über den gegenseitigen Einfluß der Hydratation von Anionen und Kationen steht im Einklang mit den Versuchen von Jones [15]) und seiner Mitarbeiter, welche die optische Methode anwenden und gezeigt haben, daß die Einführung von Calciumchlorid und anderer stark hydratierter Salze in die Lösung die Hydratation von Kupferchlorid, Kobalt und andere herabsetzt.

Wenn wir die Abhängigkeit der Zersetzungsspannung des Anions von der Natur des Kations studieren, so erhalten wir eine ganz bestimmte Periodizität in der Veränderung der Größe E in Zusammenhang mit dem Atomgewicht der Kationen, wie aus Fig. 24 klar hervorgeht, wo auf die Abszisse die Atomgewichte und auf die Ordinate die Zersetzungsspannung gegeben sind. Die so erhaltene Figur zeigt ganz anschaulich den Zusammenhang der Zersetzungswerte und dem Atomvolumen der Kationen, deren Veränderungen dem periodischen Gesetz folgen (Fig. 25). Nach Jones stehen die Atomvolumina in engem Zusammenhang mit der Hydratation, und zwar so, daß Ionen mit kleineren Atomvolumen stärker hydratieren als Ionen mit größerem Atomvolumen. Hierdurch wird auch der bestimmte Zusammenhang der Ueberspannung und Hydratation noch mehr unterstrichen. Der einzige Unterschied zwischen unserem Diagramm (Fig. 24) der Zersetzungswerte und der Diagramme (Fig. 25) der Atomvolumen besteht in der etwas abnormen Lage des Aluminiums, was höchstwahrscheinlich durch besonders komplizierte Verhältnisse erklärt werden kann, die durch ausgeprägte Hydratation der ganzen Moleküle des Aluminiumsulfats hervorgerufen worden sind.

Die letzte Zeile der Tabelle 2 enthält die Größe E für die Mischung der untersuchten Lösungen Nickelsulfat (1/2) und Schwefelsäure (1/2), die also dieselbe Menge von SO_4 wie Schwefelsäure enthält und außerdem anstatt der Hälfte der Wasserstoffmenge $Ni^{\cdot\cdot}$, die offenbar stärker hydratiert sind. Bei dieser Voraussetzung werden die Anionen von SO_4'' weniger hydratiert sein und können also bei geringerer Größe von E entladen werden, was vollständig mit den Resultaten des Versuchs im Einklang steht, wobei erwähnt werden muß, daß die für die Mischung erhaltene Polarisationskurve gerade die Mittelstellung zwischen den beiden extremen Kurven einnimmt (Fig. 23). Wenn die Annahme, daß die Entladung von SO_4'' der dominierende Prozeß sei, unrichtig wäre, und eigentlich der Entladung des OH' die Hauptrolle zukommt, so kann unsere

Hydrattheorie doch im Prinzip unverändert bleiben, nur müßte man über die Hydratation und Entladung von OH′ anstatt der SO_4'' sprechen.

Zusammenfassung.

1. Unsere Arbeiten gaben die Möglichkeit, der Lösung der Frage über die Ursachen der Polarisation und Ueberspannung bei Elektrolyse von einfachen, nicht komplexen Salzen auf experimentellem, direktem Wege näherzukommen. Le Blanc hat schon lange die Hypothese ausgesprochen, daß Polarisation bei der Elektrolyse insbesondere der Eisen- und Nickelsalze, durch die Einwirkung von Hydratation der Ionen zustande kommt; durch Untersuchungen des einen von uns [16]) wurde diese Theorie in wasserfreien und gemischten Lösungen indirekt begründet, wobei der verschiedene Grad der Polarisation durch Einwirkung von Solvatation erklärt wurde. Die vorliegende Arbeit gibt eine experimentelle Bestätigung der Theorie, wobei die Erscheinungen der Ueberspannung und folglich die Polarisation in wässerigen Lösungen in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit des Elektrodenvorgangs kommen.

2. Es wurde eine Hydrattheorie der Ueberspannung gegeben, die unsere sehr unvollkommenen Kenntnisse über die eigentliche Natur der Ueberspannungserscheinungen auf den Elektroden zu ergänzen scheint und in einem Gebiete die Erscheinungen der Ueberspannung und der Polarisation vereinigt.

3. Es wurde eine neue Methode der Bestimmung der relativen Hydratation der Ionen und Moleküle auf Grund der Ueberspannung vorgelegt.

4. Die Tatsache, daß ein Ion, das an dem betreffenden Elektrodenprozeß nicht beteiligt ist, vermittelst Veränderung der Hydratation auf diesen Prozeß doch eine Wirkung ausüben kann, bedingt, daß bei jeder Elektrolyse, Oxydation und Reduktion, durchaus auch die Wirkung auf die Ueberspannung aller in Lösung befindlichen Moleküle in Rechnung gezogen werden muß.

Moskau, Elektrochemische Abteilung des Russischen wissenschaftlich-chemischen Instituts und Laboratorium der Physikalischen Chemie des Instituts der Volkswirtschaft.

Fig. 24. Atomgewicht

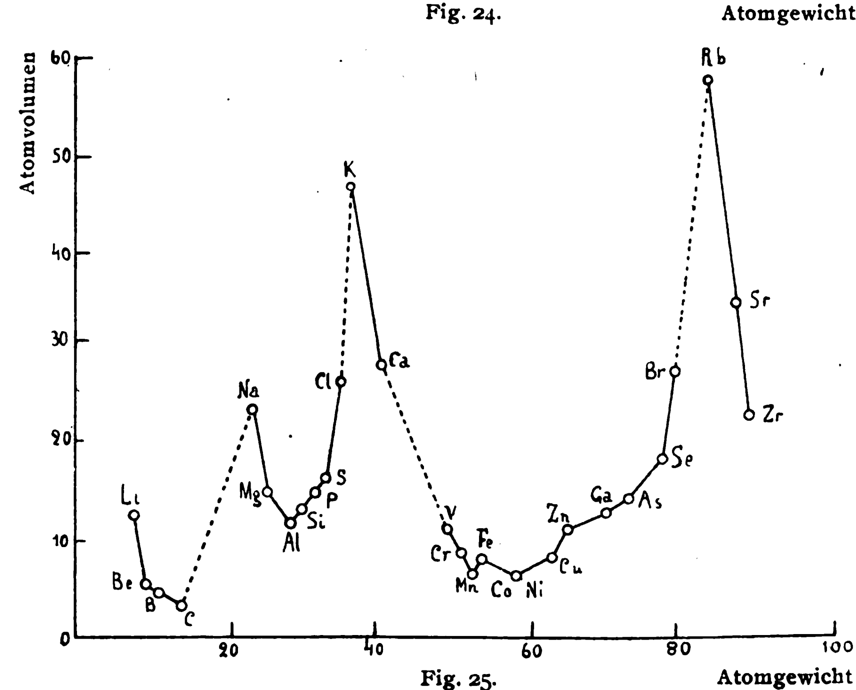


Fig. 25. Atomgewicht

1) Nernst, Theoretische Chemie 1909, S. 752. — 2) Haber und Ruß, Zeitschr. f. physik. Chemie 47, 714 (1904); siehe auch Z. f. Elektroch. 8, 539 (1902); siehe auch Foerster, Elektrochemie wässeriger Lösungen, S. 188. — 3) Möller, Elektrolytische Vorgänge an der Elektrodenoberfläche, Zeitschr. f. physik. Chemie 65, 226 (1909). — 4) Newberry, Journ. of the Chem. Soc. 1916, 648, 649 u. 650 — 5) S. Bose, Zeitschr. f. physik. Chemie 38 (1901); Wöhler, Ber. 36, 3475 (1903); Zeitschr. f. anorg. Chemie 40, 423 (1904). Die Frage über die Kathodenwasserstoffverbindungen wurde von Foerster vollständigerweise dargestellt, siehe Elektrochemie wässeriger Lösungen, 2. Auflage. — 6) Siehe z. B. Wilsmore, Zeitschr. f. physik. Chemie 35, 291 (1900). — 7) Foerster, Elektrochemie wässeriger Lösungen, S. 458. — 8) Unsere Anschauungen wurden durch Elektrolysenergebnisse der 0,1 n. Lösungen (Tabellen 3, 4 u. 5) bestätigt, da in diesem Falle Lösungen, die weniger Sulfationen enthielten, bei derselben Konzentration von Hydroxylionen zwei scharf trennbare Knickpunkte erkennen ließen. — 9) Vgl. Haber, Zeitschr. f. physik. Chemie 32, 207 (1900). — 10) Anode: glattes Platinblech, das bei all unseren Versuchen unverändert blieb. — 11) In Uebereinstimmung mit der Theorie der Polarisation von Le Blanc siehe z. B. Die elektromotorischen Kräfte der Polarisation usw., 1910; Foerster, Beiträge zur Kenntnis des elektrochemischen Verhaltens des Eisens, 1909. — 12) Siehe Jones, Grundlagen der physikalischen Chemie (russische Auflage), S. 239—241. — 13) Remy, Beiträge zum Hydratproblem, Zeitschr. f. physik. Chemie 89, 467 u. 529 (1915) — 14) Die Reihe HR der Tabelle 2 enthält Angaben über die relative Hydratation der Ionen, die durch Erforschung der Ueberführungszahlen bei verschiedenen Konzentrationen erhalten wurden (siehe Riesenfeld und Reinhold, Zeitschr. f. physik. Chemie 66, 672 (1909). — 15) Jones, Discussion of evidence on the solvate theory of solution, obtained in the laboratorium of the Johns Hopkins University. Publ. 210 of the Carnegie Institut, S. 141 bis 202. — 16) N. Isgarischew, Journ. d. Russ. Phys. Chem. Ges. 1915.

(Eingegangen: 14. August.)

ÜBER DIE WIRKUNG VON KOLLOIDEN AUF DIE ÜBERSPANNUNG.

Von *N. Isgarischew* und *Sophie Berkmann.*

Da das Studium der Metallausscheidung bei Gegenwart von Kolloiden sehr nennenswerte und interessante Ergebnisse hatte [1]), so versuchten wir, der Lösung der Frage über die Wirkung von Kolloiden auf die Ueberspannung bei Ausscheidung des Wasserstoffs und Sauerstoffs näherzukommen. Sie ist bis jetzt noch sehr wenig bearbeitet worden, und zwar haben Marie und Newberry [2]) in ihren Arbeiten nur die Vergrößerung der Ueberspannung in Gegenwart von Kolloiden festgestellt.

Als nächste Aufgabe wurde die Untersuchung der Wirkung der Kolloide auf die Zersetzungsspannung des Wasserstoffs in Abhängigkeit von der Natur und Konzentration der Kolloide sowie von der Natur des Metalls, das als Kathode diente (Kupfer, Silber und Platin), gestellt.

Versuche.

Um die Zersetzungsspannung auf Kupfer kennenzulernen, wurde eine Platinelektrode angewandt, die mit Elektrolytkupfer aus Oettelscher Lösung bei D = 12 Milliamp/qcm bedeckt wurde, wobei die Elektrolyse 1 Stunde dauerte. Das Silber wurde aus Cyanlösung ausgeschieden. Als Platinelektrode wurde glattes Platinblech genommen.

Die strenge Einförmigkeit der Bedingungen bei der elektrolytischen Ausscheidung jedes einzelnen Metalls bei verschiedenen Versuchen gab uns die Garantie der relativen Unabhängigkeit unserer Resultate von dem Charakter der Oberfläche des Metalls [3]). Als Elektrolyt bei der Polarisationsuntersuchung wurde zweifach normale Schwefelsäure angewendet. Die Ergebnisse der Messungen [4]) bei 18° sind in den Tabellen 1 bis 7 gesammelt, die die Veränderungen des Potentials ε in Abhängigkeit von D und von der Konzentration der Kolloide zeigen und in der Fig. 26 wiedergegeben, die die Größen der Zersetzungsspannung des Wasserstoffs auf einer Cu-Kathode in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration der Gelatine zeigt.

Besprechung der Ergebnisse. Die Ueberspannung erhöht sich zunächst mit der Steigerung der Prozentgehalte von Kolloiden (siehe Tabelle 7), erreicht bei gewisser Konzentration ein Maximum, um bei noch größeren Kolloidmengen wieder niedriger zu werden.

Als einfachste Erklärung könnte die Annahme erscheinen, daß Kolloide die Viskosität des Mediums vermehren, die ihrerseits auf den Elektrodenvorgang wirkt, indem sie die Ueberspannung vergrößert. Nichtsdestoweniger läßt die Vergleichung der Reihen der Zersetzungsspannungen und der Reihe der Viskosität in bezug auf ihre Abhängigkeit von der Konzentration der Kolloide den Schluß zu, daß zwischen diesen Größen kein direkter Zusammenhang besteht. Während die Zersetzungsspannung bei höherer Konzentration des Kolloids nur bis zu einem gewissen Maximum wächst, vergrößert sich die Viskosität ununterbrochen (siehe Tabelle 7),

Tabelle 1.

Kathodenüberspannung auf Cu						
Stromdichte in Milliampere	6	8	10	12	15	19
Gelatine %						
0	0,96	0 99	1,02	1,03	1,045	1,05
0,5	0,975	1,625	1,06	1,085	1,12	1,16
1	1,03	1,06	1,075	1,1	1,125	1,175
1,5	1,14	1,175	1,21	1,23	1,26	1,285
2	1,10	1,125	1,15	1,165	1,18	1,21
3	1,10	1,135	1,165	1,18	1,21	1,225
4	1,075	1,08	1,15	1,125	1,125	1,15
6	1 175	1,16	1,17	1,20	1,23	1,26

Tabelle 2.

2 n. H_2SO_4 + versch. konz. Gelatine.

Ueberspannung auf Ag

Stromdichte in Milliamp. / Gelatine %	2	2,4	3	3,4	5	6	10	11	12	18	21	23	24
0	—	0,707 57	0,8623	—	0,980 65	1,025	1,0755	—	1,085	—	1,1503	—	1,175
1	0,704 68	0,830 7	0,900	0,9292	—	1,0062	1,065	—	1,093	—	1,145	1,150	1,1619
1,5	0,792 9	0,893 8	0,9900	1,015	1,094 8	1,115	—	1,1788	—	1,215	1,225	1,2331	—
2	0,757 86	0,856 9	0,9128	—	1,015 4	—	1,1271	1,130	1,14	1,2199	1,240	—	1,160
4	0,709 5	0,728 2	0,825	0,8859	—	1,008	1,133	—	1,135	1,2215	1,255	—	—
6	0,720 4	0,812 9	—	0,8978	0,965	0,9961	1,1094	1,115	1,131	1,2302	—	1,315	1,325

Tabelle 3.

Kathodenüberspannung auf Pt

Stromdichte in Milliampere / Gelatine %	2	2,6	3,2	4	6	7	8	12	15	16	24	25	29
0	0,644 8	0,8090	—	0,850	0,9141	0,925	0,930	0,965	0,988	0,99	—	1,015	1,025
0,5	0,678 3	0,8210	—	0,9199	0,950	—	0,975	1,010	1,025	—	1,066	1,070	1,078
1	0,654	—	0,9153	0,950	—	1,0186	1,025	1,06	1,078	1,0924	1,125	—	1,139
1,5	0,714 9	0,830	0,8990	—	1,0183	1,045	1,06	1,1215	1,130	1,145	—	1,1649	1,175
1,75	0,654 7	0,7540	0,8897	—	0,975	1,000	1,0217	1,070	1,100	1,1168	1,165	1,172	—
2	0,631 64	0,7422	0,8569	0,875	0,930	0,9677	0,975	—	1,0628	—	1,100	—	1,1277
4	0,613 7	0,7066	—	0,8377	0,9854	—	1,025	1,0968	—	1,130	1,205	—	—
6	0,626 4	0,7362	0,8149	0,875	0,9633	—	1,01	1,0752	1,093	1,10	1,200	1,150	—

Tabelle 4.

Kathodenüberspannung auf Pt

Stromdichte in Milliampere / Gummiarabikum %	2	2,6	4	5	6	10	14	15	18	23	28	31	34
0	0,6448	0,809	0,865	0,890	0,9141	0,953	0,978	0,988	1,000	—	1,025	—	1,0351
1	0,6275	0,7922	0,9058	0,925	0,943	1,0146	1,065	1,078	1,1125	—	1,190	—	1,225
1,5	0,6704	0,7930	0,8876	0,915	—	0,9904		1,025	1,050	1,0735	1,115	1,125	1,15
2	0,7338	0,8012	0,820	0,85	0,8681	0 90	0,930	0,9440	0,960	0,980	1,011	1,0256	—
4	0,6147	0,7452	0,780	—	0,8317	0,860	—	0,900	0,9134	0,930	—	0,965	0,975
6	0,5972	0,7455	—	0,8296	0,840	0,875	0,9057	—	0,915	—	0,9694	0,975	0 99

Tabelle 5.

Kathodenüberspannung auf Cu

Stromdichte in Milliampere / Gummiarabikum %	2	2,6	3	4	5	6	9	10	12	15	18	20
0	0,616 6	0,7408	0,8132	0,9132	0,93	0,9520	1,015	1,0283	1,03	1,0457	1,05	—
1	0,615 6	0,7600	0,7881	0,9324	0,960	—	1,045	1,0605	1,100	—	1,19	1,21
1,5	0,722 36	0,96	0,9814	1,055	1,0838	1,100	—	1,125	1,1583	1,175	1,18	1,200
2	0,801 48	—	0,9504	1,075	1,1044	1,150	1 2374	—	1,250	1,275	1,300	1,3136
4	—	0,7777	0 9289	0,975	1,0561	—	1,2093	1,210	1,22	1,240	1,2428	1,250
6	0,639 04	0,7891	0,851	0,960	1,0374	1,050	1,125	1,1706	1,175	1,205	1,225	1,2506

Tabelle 6.

Anodenüberspannung auf Pt

Stromdichte in Milliampere / Gelatine %	1,8	2	2,4	3,2	6	8	14	18	24	27	32	80	100
0	—	0,821	0,9684	1,1192	1,311	1,325	1,375	—	1,415	1,425	1,436	1 456	1,464
1	0,729	0,918	1,0995	1,263	1,325	1,353	1,400	1,434	1,460	1,475	1,480	—	1,494
1,5	0,958	1,126	—	1,271	1,375	1,400	1,470	1,475	—	1,490	1,5	1 5134	—
2	1,017	—	1,184	1,315	1,400	1,449	1,478	1,501	—	1,510	—	—	1,541
4	—	0,759	1,108	1,2613	1,383	1,425	1,485	1,515	1,535	—	—	—	1,5493
6	0,9863	—	1,1595	1,3113	1,434	1,465	1,514	1,525	—	1,5745	1,585	1,5935	—

Tabelle 7.

Zersetzungsspannung des H˙.

Kolloide in Prozenten								Elektroden
0	0,5	1	1,5	1,75	2	4	6	
0,995	—	1,015	**1,145**	—	1,055	1,04	1,005	Silberelektrode (In Gegenwart von Gelatine)
0,990	—	1,05	**1,16**	—	1,12	1,1175	1,125	Kupferelektrode (In Gegenwart von Gelatine)
0,950	0,965	1,025	**1,08**	1,03	1,015	1,01	1,00	Platinelekrode (nicht-platiniert) (In Gegenwart von Gelatine)
0,990	—	1,08	1,075	—	**1,225**	1,18	1,15	Kupferelektrode in Gegenwart von Gummiarabikum
Anodenüberspannung auf Pt.								
1,325	—	1,335	1,415	—	1,44	1,44	1,42	In Gegenwart von Gelatine
0,25	0,5	0,75	1,0	1,5	2,0	—	—	Prozent der Gelatine
—	1,1399	1,1399	1,4575	1,2130	—	—	—	Viskosität

wobei zu erwähnen ist, daß eine schärfer ausgedrückte Zunahme der letzteren Werte gerade eben bei denjenigen Konzentrationen beobachtet wird, bei welchen bereits ein Abfallen der Größen ε eingetreten ist. Es ist also klar, daß die Viskosität nicht die Ursache der obenerwähnten Erscheinungen sein kann.

Wenn wir alle hierher gehörigen Bedingungen in Betracht ziehen, so scheint die folgende Erklärung am meisten Wahrscheinlichkeit zu haben. In Gegenwart von Kolloiden wird der gewöhnliche Verlauf des Elektrodenprozesses der Entladung der Ionen gestört; denn die Ionen scheinen in eine gewisse Verbindung mit den Kolloiden zu treten; die Zersetzungsspannung verändert sich gesetzmäßig, weil immer größere und größere Mengen der Ionen bei Steigerung der Konzentration der Kolloide von ihnen gebunden werden. Wenn bereits alle Ionen durch Kolloide „gesättigt" sind, so kann weiteres Hinzufügen keine neuen Hindernisse beim Elektrodenprozesse hervorrufen, somit also auch nicht die Zersetzungsspannung weiter vergrößert werden. Was die Verkleinerung der Größe ε nach der Erreichung des Maximums anbetrifft, so kann diese Tatsache, wahrscheinlich, durch die Verkleinerung des Dispersitätsgrades, erklärt werden. Wenn wir also die Voraussetzung über die Bildung einiger Verbindungen zwischen Ionen und Kolloiden annehmen, so können wir doch nicht diese Verbindungen als chemische betrachten.

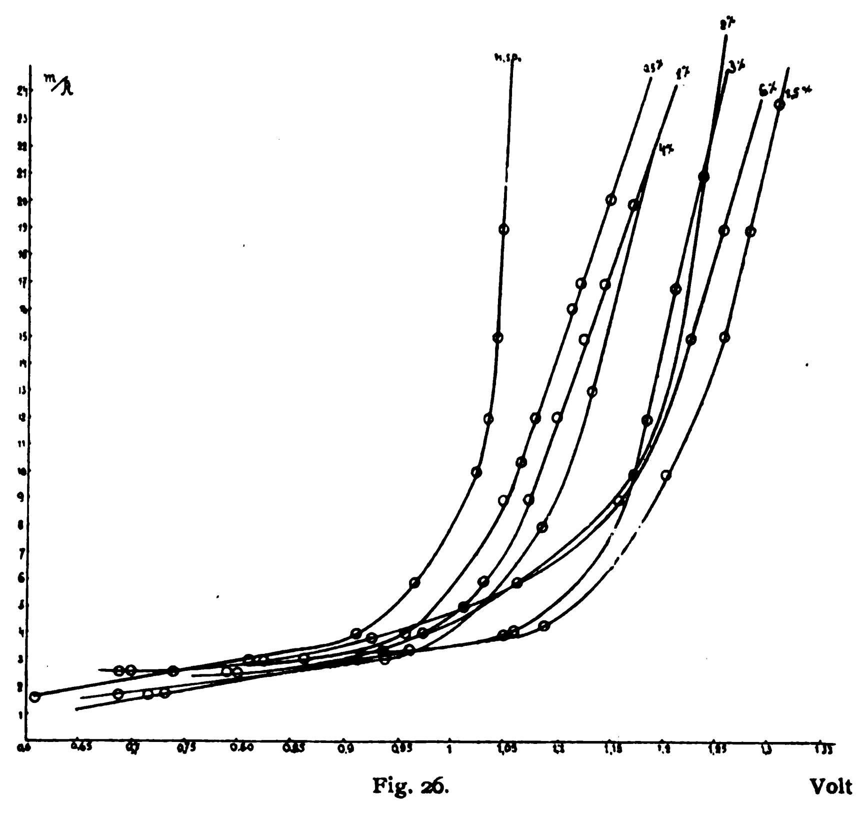


Fig. 26.

1. Bei chemischen Verbindungen sollte kein Maximum Platz haben; die Ueberspannung müßte sich bis zur kompletten, gegenseitigen Sättigung der Ionen und der Beimengungen steigern und dann bei einer gewissen Größe Halt machen, aber in keinem Falle sich verkleinern. Die Tatsache, daß ein Maximum existiert, läßt den Schluß ziehen, daß wir es in diesem Fall mit oberflächlichen und Kapillarerscheinungen zu tun haben, d. h. mit Absorption der Ionen durch Kolloidteilchen; von diesem Standpunkt aus wird die Verkleinerung der Größen der Ueberspannung nach Erreichung des Maximums klar, wenn wir annehmen, daß bei größerer Konzentration der Kolloide ihr Dispersitätsgrad

und die mit ihr verbundene Absorptionsfähigkeit sich verkleinert, was auch das Größengefälle der Zersetzungsspannung beeinflußt.

2. Wenn wir mit Vorbehalt annehmen, daß das Molekulargewicht der Gelatine derselben Ordnung zugehört wie die der Proteine, z. B. Kasein = 17600[5]), so können wir die Mengen von X-Ionen des Wasserstoffs, die durch ein „Molekül" der Gelatine absorbiert werden, ausrechnen: bei unseren Versuchsbedingungen (zweifach normale H_2SO_4) ist $X = \frac{17600 \cdot 1}{15} = 1173$, da die Konzentration der $H^{\cdot}$-Ionen gleich 1 g ist und die zur Sättigung nötige Menge des Kolloids 15 g auf 1 Liter. Sogar wenn man voraussetzt, daß das „Molekulargewicht" der Gelatine zehnmal kleiner ist, als angenommen wurde, so wird auch dann die Zahl der gebundenen Ionen durch eine bedeutende Größe 117,3 ausgedrückt sein. Die auf diesem Wege für X erhaltene Zahl zeigt, daß in dem angeführten Beispiele die Annahme einer chemischen Reaktion wenig wahrscheinlich ist und nur die Absorptionserscheinungen die erhaltenen Zahlenverhältnisse (1173 : 1) bedingen können. Diese Schlußfolgerung kann man durchaus nicht als den Beobachtungen anderer Autoren widersprechend ansehen, die auf einen rein chemischen Prozeß zwischen Eiweißstoff und Elektroden hinweisen; die letzteren Prozesse existieren zweifellos, aber für ihre Entwicklung sind unbedingt ganz andere Bedingungen nötig. Z. B. bei Lösung von Eiweißstoffen in Säuren bilden sich chemische Verbindungen durch Wirkung von äquivalenten Mengen von Kasein auf Säuren (z. B. 1 g auf 7 ccm 0,1 n. Säure) bei Reaktion zwischen 100 ccm 0,025 HCl und 4 g Albumin[6]) usw.

Die Vergrößerung der Ueberspannung oder der Polarisation erklärt sich folglich am wahrscheinlichsten aus der verhältnismäßigen Verlangsamung der Dissoziation und der freien Ionenbildung aus dem Komplex (H-Kolloid oder H_2SO_4-Kolloid), die den Verlust von freien Ionen bei der Elektrolyse[7]) kompensiert. In dem betreffenden Falle kann also dieselbe Erklärung als richtig angesehen werden, die den Erscheinungen der Polarisation bei Elektrolyse z. B. der Cyankomplexe gegeben wurde.

Beim Ersatz des einen Metalls, das als Kathode diente, durch ein anderes, z. B. auf der Silber- oder Platinkathode, erhielten wir wie zuvor ein Maximum bei denselben Konzentrationen von Kolloiden. Aus diesem Grunde können wir in Einklang mit unseren Versuchen, wo die Bestandteile und die Natur des Lösungsmittels in erster Linie berücksichtigt wurden, folgende Schlüsse ziehen:

1. Es wurde das Studium über die Zersetzungsspannung der Schwefelsäure mit Hilfe der Methode der Stromspannungskurven in Anwesenheit von Kolloiden auf verschiedenen Elektroden durchgeführt.

2. Die Ueberspannung auf der Kathode und Anode wächst zunächst parallel mit steigender Konzentration der Kolloide und beginnt nach Erreichung eines Maximums abzunehmen.

3. Die Lage des Maximums der Polarisation hängt nicht von der Natur der Elektroden ab.

4. Die zur Beobachtung kommenden Erscheinungen der Ueberspannung werden durch Bildung von Absorptionsverbindungen zwischen den Ionen der Säure und der Kolloide erklärt.

Moskau, Elektrochemische Abteilung des Russischen Wissenschaftlichen Chemischen Institutes und Laboratorium der Physikalischen Chemie des Volkswirtschaftlichen Instituts.

1) Vgl. N. Isgarischew und P. Titow, Journ. Russ. Phys. Chem. Ges 49 (1917) und 50 225 (1918). — 2) Marie, Compt. rend 147, 1400 (1908); Newberry, Journ. Chem. Soc 105/106, 2419 (1914). — 3) Die Kathodenüberspannung wurde in Wasserstoffatmosphäre untersucht. — 4) Die Versuchsanordnung ist in der vorherigen Abhandlung von N. Isgarischew und S. Berkmann beschrieben. Alle Reagentien waren chemisch rein; die Gelatine und Gummiarabikum, möglichst reine Produkte, von der Firma „Ferrein". Alle Versuche sind mehrmals wiederholt und erwiesen sich ganz reproduzierbar. — 5) Robertson, Die physikalische Chemie der Proteine 1912. — 6) S Robertson, l. c., S. 143; Grimmer, Chemie und Physiologie der Milch 1910, 1075. Es ist möglich, anzunehmen, daß die Absorptionserscheinungen auch beim Aufeinanderwirken großer Mengen Proteine und kleiner Mengen Säure stattfinden, d. h. unter den Verhältnissen, die von denen unserer Versuche differieren; aber in diesen Fällen sind die Adsorptionserscheinungen durch schärfer ausgeprägte, rein chemische Reaktionen maskiert. — 7) In prinzipiell analogen Resultaten führten auch die Untersuchungen bei Elektrolyse der Salze in Gegenwart von Kolloiden (S. N Isgarischew und Titow, Journ. Russ. Phys. Chem. Ges. 1917).

(Eingegangen: 15. August.)

ÜBER DEN ZUSAMMENHANG VON INNERER REIBUNG UND CHEMISCHER KONSTITUTION BEI GASEN[1]).

Von *Harry Schmidt*.

Bekanntlich gilt gemäß der kinetischen Gastheorie für den Reibungskoeffizienten η der Gase bei bestimmter Temperatur die Beziehung

$$\eta = \frac{1}{3} \varrho c l, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

wobei mit ϱ die Dichte des betreffenden Gases,

mit c die mittlere Geschwindigkeit und mit l die mittlere freie Weglänge seiner Moleküle bezeichnet wird. Da l umgekehrt proportional dem mittleren Querschnitt Q der molekularen „Wirkungssphäre“ sowie c umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Dichte ϱ und schließlich diese Dichte ϱ direkt proportional dem Molekulargewicht M ist, so kann man

$$\eta = \frac{K\sqrt{M}}{Q} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

setzen, wobei K eine Konstante bedeutet. Nun läßt sich aber der mittlere Querschnitt q der Moleküle bei bekannter chemischer Konstitution durch eine geometrische Ueberlegung in den Radien der einzelnen, sie zusammensetzenden Atome ausdrücken, wenn diese Atome als kugelförmig, mithin die Moleküle als Kugelaggregate angenommen werden. Sobald daher das Verhältnis $\varkappa$ des mittleren Querschnitts Q der Wirkungssphäre zum mittleren Querschnitt q des Moleküls gegeben ist, könnte man zunächst die (relativen) Radien einzelner Atome mit Hilfe der aus Gleichung (2) sich ergebenden Beziehung

$$Q = \varkappa q = \frac{K\sqrt{M}}{\eta} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

aus den Reibungsdaten solcher Verbindungen berechnen, über deren chemische Konstitution kein Zweifel herrscht. Für weitere Verbindungen dieser Art wäre dann zu erwarten, daß der gemäß Gleichung (3) aus dem Reibungskoeffizienten sich ergebende mittlere Molekülquerschnitt q mit dem auf geometrischem Wege dafür berechneten Wert übereinstimmt. Trifft diese Erwartung zu, so wäre damit unter Umständen eine Möglichkeit gegeben, die Ergebnisse von Reibungsmessungen zur Entscheidung schwebender Konstitutionsfragen heranzuziehen[2]).

Unter der (mittleren) Wirkungssphäre eines Moleküls ist nun derjenige, jedes einzelne Molekül umgebende Raumteil zu verstehen, in den (im Mittel) der Schwerpunkt eines anderen Moleküls der gleichen Art nicht einzudringen vermag. Der mittlere Querschnitt Q der Wirkungssphäre eines bestimmten Moleküls wäre demnach der Mittelwert aller derjenigen Flächen, deren Begrenzung die Bahn des Schwerpunkts eines zweiten, gleichartigen Moleküls bildet, wenn dieses — stets das erste berührend — um jenes erste Molekül in allen möglichen Orientierungen herumgeführt wird, wobei aber außerdem auch das erste Molekül sämtliche möglichen Orientierungen anzunehmen hat. Es erhebt sich die Frage, ob der derart verstandene Querschnitt der Wirkungssphäre ein festes, von der speziellen Form des Moleküls unabhängiges Multiplum des mittleren Querschnitts des Moleküls selbst, mithin die Größe $\varkappa$ in Gleichung (3) eine Konstante ist. Obwohl diese Frage in ihrer vollen Allgemeinheit wahrscheinlich verneint werden muß, so soll dennoch $\varkappa$ als eine Konstante angesehen und demgemäß der Gleichung (3) nunmehr die folgende Form verliehen werden:

$$q = \frac{k\sqrt{M}}{\eta}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

in der eben unter q der mittlere Querschnitt des Moleküls selbst zu verstehen ist.

Um nun den mittleren Querschnitt eines bestimmten Moleküls geometrisch aus den als gegeben gedachten Radien der jenes Molekül zusammensetzenden Atome zu bestimmen, hätte man den Mittelwert derjenigen Flächen zu berechnen, die sich als Projektionen des betreffenden Kugelaggregats etwa auf die YZ-Ebene eines räumlichen orthogonalen Koordinatensystems bei der Gesamtheit aller möglichen Orientierungen des Aggregats relativ zu jenem System ergeben. Im allgemeinen bereitet auch die Lösung dieser Aufgabe Schwierigkeiten;

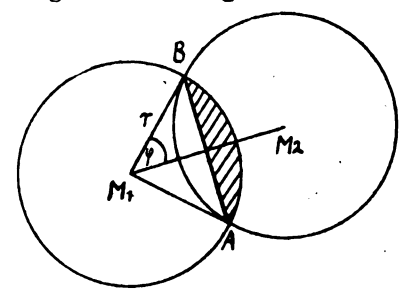


Fig. 27.

nur einige wenige Spezialfälle lassen sich leicht zu Ende rechnen. Zunächst ist ohne weiteres klar, daß für kugelförmige, mithin einatomige Moleküle vom Radius r der Querschnitt gleich $r^2\pi$ wird. Besteht das Molekül aus zwei gleich großen Atomen vom Radius r, so ergeben sich als Projektionen auf die YZ-Ebene im allgemeinen zwei einander durchsetzende Kreise vom Radius r (siehe Fig. 27). Benutzen wir den in Fig. 27 eingezeichneten Winkel φ als Parameter, so wird für einen bestimmten Wert von φ der Flächeninhalt F_φ der Projektion dargestellt durch den Inhalt der beiden Kreise, vermindert um den doppelten Betrag derjenigen (in der Figur gestrichelt gezeichneten) Fläche, die übrigbleibt, wenn man von dem Inhalt des zum Zentriwinkel 2φ gehörigen Kreissektors die vom Dreieck M_1AB eingenommene Fläche subtrahiert. Es wird also

$$F_\varphi = 2r^2\pi - 2\left(r^2\varphi - \frac{1}{2}r^2 \sin 2\varphi\right)$$

oder auch

$$F_\varphi = 2r^2\pi - 2r^2(\varphi - \sin\varphi\cos\varphi).$$

Um den gesuchten mittleren Querschnitt q zu erhalten, wäre von diesem Ausdruck für F_φ das Mittel zu bilden, wenn φ alle Werte von

o bis $\pi/2$ durchläuft und außerdem die Zentrale $M_1 M_2$ alle möglichen Richtungen annimmt. Es muß also

$$q = \int_0^{\pi/2} F_\varphi \cdot w(\varphi)$$

sein, wobei mit $w(\varphi)$ die Wahrscheinlichkeit dafür bezeichnet wird, daß unter den gegebenen Bedingungen der Winkel φ zwischen φ und $\varphi + d\varphi$ liegt. Diese Wahrscheinlichkeit ist aber, wie sich leicht ergibt, gleich $2 \sin\varphi \cos\varphi \, d\varphi$, und so wird

$$q = 2 r^2 \pi - 2 r^2 \int_0^{\pi/2} (\varphi - \sin\varphi\cos\varphi) \cdot 2 \sin\varphi\cos\varphi \, d\varphi.$$

Durch Ausführung der Integration erhält man daraus

$$q = \frac{7}{4} r^2 \pi \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Weit komplizierter wird die Rechnung, wenn man auf entsprechendem Wege den mittleren Querschnitt eines aus zwei verschiedenen Atomen mit den Radien r_1 und r_2 bestehenden Moleküls zu berechnen sucht. Allein eine Veränderung der Fragestellung führt auch hierfür noch zum Ziel, und man erhält, worauf jedoch an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden soll[3]),

$$q = (r_1^2 + r_2^2)\pi - \frac{r_1^2 r_2^2 \pi}{(r_1 + r_2)^2} \quad . \quad . \quad (6)$$

woraus sich für $r_1 = r_2 = r$ in Uebereinstimmung mit Gleichung (5)

$$q = \frac{7}{4} r^2 \pi$$

ergibt. Besteht das Molekül aus drei linear angeordneten Atomen, von denen das mittlere den Radius r_1 und die beiden äußeren, gleich großen den Radius r_2 besitzen, so wird

$$q = (r_1^2 + 2 r_2^2)\pi - \frac{2 r_1^2 r_2^2 \pi}{(r_1 + r_2)^2} \quad . \quad (7)$$

Setzt sich schließlich das Molekül linear aus vier Atomen derart zusammen, daß die beiden inneren den Radius r_1 und die beiden äußeren den Radius r_2 haben, so wird

$$q = \left(\frac{7}{4} r_1^2 + 2 r_2^2\right)\pi - \frac{2 r_1^2 r_2^2 \pi}{(r_1 + r_2)^2} \quad . \quad (8)$$

Zur Prüfung unserer Ueberlegungen benutzen wir die in Tabelle 1 zusammengestellten Reibungsdaten, die sämtlich für die Temperatur 0° C gelten[4]). Den Radius r_O des Sauerstoffatoms setzen wir gleich 1 und berechnen damit die Konstante k aus der folgenden, durch Kombination der Gleichungen (4) und (5) sich ergebenden Beziehung:

$$k = \frac{7 r_O^2 \pi \eta_O}{4\sqrt{32}} = \frac{7 \pi \eta_O}{4\sqrt{32}} \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

in der mit η_O der aus Tabelle 1 zu entnehmende Reibungskoeffizient des Sauerstoffs für die Temperatur 0° C bezeichnet ist. Die Radien r_N, r_H bzw. r_{Cl} der Atome des Stickstoffs, des Wasserstoffs bzw. des Chlors lassen sich dann — wiederum durch Kombination der Gleichungen (4) und (5) — mit Hilfe der Formel

Tabelle 1.

Gas	$\eta \cdot 10^7$ (für 0° C)	Beobachter
Sauerstoff	1920	Vogel
Stickstoff	1678	„
Wasserstoff	850	„
Chlor	1287	Graham
Kohlenoxyd	1672	Vogel
Stickoxyd	1794	„
Chlorwasserstoff	1379	Graham
Kohlendioxyd	1380	Vogel
Cyan	948	Graham
Helium	1879	Rankine
Neon	2981	„
Argon	2102	„
Krypton	2334	„
Xenon	2107	„

$$r = \sqrt{\frac{4 k \sqrt{M}}{7 \pi \eta}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

berechnen, indem man darin für M und η jeweils die entsprechenden Werte einsetzt. Um auch den Radius r_C des Kohlenstoffatoms zu erhalten, kombiniert man die auf Kohlenoxyd angewandte, d. h. also mit $r_1 = r_O = 1$ und $r_2 = r_C$ benutzte Gleichung (6) mit Gleichung (4), in der für M und η die für CO zutreffenden Werte eingesetzt werden. Die derart sich ergebenden Atomradien sind in Tabelle 2 aufgeführt; außerdem wurden die Radien der Edelgase, die gemäß der Gleichung

Tabelle 2.

Element	Atomradius	Element	Atomradius
Sauerstoff	1,000	Helium	0,795
Stickstoff	1,035	Neon	0,946
Wasserstoff	0,752	Argon	1,336
Chlor	1,491	Krypton	1,553
Kohlenstoff	1,071	Xenon	1,794
Schwefel	1,477		
Brom	1,841		

$$r = \sqrt{\frac{k \sqrt{M}}{\pi \eta}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

sich berechnen lassen, hinzugenommen (über die Ermittlung der Radien des Schwefels und des Broms vergleiche in der später zu besprechenden Tabelle 3 die Spalten für Schwefeldioxyd bzw. Methylbromid). Dann wird der mittlere Querschnitt q_{NO} des Stickoxydmoleküls gemäß Gleichung (6)

$$q_{NO} = (1 + r_N^2)\pi - \frac{r_N^2 \pi}{(1 + r_N)^2} = 5{,}694,$$

während sich gemäß Gleichung (4)

$$q_{NO} = \frac{k\sqrt{28}}{\eta_{NO}} = 5{,}697$$



ergibt. Die Uebereinstimmung ist also vorzüglich. Ebenso wird gemäß Gleichung (6) für Chlorwasserstoffgas

$$q_{HCl} = (r_{Cl}^2 + r_H^2)\pi - \frac{r_{Cl}^2 r_H^2 \pi}{(r_{Cl} + r_H)^2} = 7{,}976$$

und gemäß Gleichung (4)

$$q_{HCl} = \frac{k\sqrt{36{,}5}}{\eta_{HCl}} = 8{,}175.$$

Dabei wurde für r_H der aus dem von Vogel gemessenen Reibungskoeffizienten des Wasserstoffs berechnete Wert benutzt, während die Reibungsdaten für Chlor und Chlorwasserstoff von Graham stammen. Legt man, um die Vergleichbarkeit zu verbessern, auch für Wasserstoff den von Graham ermittelten Wert (nämlich $\eta_H = 822 \cdot 10^{-7}$) zugrunde — freilich unter Beibehaltung des von Vogel angegebenen Reibungskoeffizienten für Sauerstoff als Grundlage der Berechnung, da von Graham für Sauerstoff keine Messungen vorliegen —, so wird $r_H = 0{,}764$ und damit $q_{HCl} = 8{,}016$, wodurch also der Unterschied von dem gemäß Gleichung (4) berechneten Wert noch geringer ausfällt.

Betrachten wir weiter das Kohlendioxyd, so wird gemäß Gleichung (7)

$$q_{CO_2} = (r_C^2 + 2)\pi - \frac{2 r_C^2 \pi}{(r_C + 1)^2} = 8{,}207,$$

während gemäß Gleichung (4)

$$q_{CO_2} = \frac{k\sqrt{44}}{\eta_{CO_2}} = 8{,}970$$

sein müßte. Noch schlechter wird die Uebereinstimmung für Cyan, für das gemäß Gleichung (8)

$$q_{(CN)_2} = \left(\frac{7}{4} r_C^2 + 2 r_N^2\right)\pi - \frac{2 r_C^2 r_N^2 \pi}{(r_C + r_N)^2} = 11{,}296$$

zu erwarten wäre, während gemäß Gleichung (4)

$$q_{(CN)_2} = \frac{k\sqrt{52}}{\eta_{(CN)_2}} = 14{,}194$$

ist. Wenn hierbei auch die Vergleichbarkeit der Resultate dadurch beeinträchtigt sein mag, daß der Reibungskoeffizient des Cyans von Graham gemessen wurde, während die zur Ermittlung von r_C und r_N benutzten Reibungsdaten von Vogel stammen, so wird doch das Ergebnis bei der Größe der sich bemerkbar machenden Differenz nicht wesentlich geändert, wenn man auch für Kohlenoxyd und Stickstoff die Grahamschen Reibungskoeffizienten (nämlich $\eta_{CO} = 1630 \cdot 10^{-7}$ und $\eta_N = 1635 \cdot 10^{-7}$) heranzieht und die daraus sich ergebenden Werte für r_C und r_N zur Berechnung von $q_{(CN)_2}$ in Gleichung (8) einsetzt.

Während also die Uebereinstimmung für NO und HCl eine hinreichend gute ist, gilt dasselbe keineswegs für CO_2 und weit weniger noch für $(CN)_2$, trotzdem doch die den Rechnungen zugrunde gelegte Annahme einer linearen Konstitution dieser beiden Verbindungen sicherlich zutreffend ist. Die Ursache jener Abweichungen müßte demnach in der Art unserer Berechnung zu suchen sein. In der Tat wird man erwarten müssen, daß der aus den Reibungsdaten sich ergebende mittlere molekulare Querschnitt um so weniger genau mit dem geometrisch ermittelten Querschnitt übereinstimmen kann, je komplizierter der Bau der betreffenden Moleküle ist. Denn für die Bewegung der Gasmoleküle kommen als molekulare Querschnitte offenbar nur diejenigen Flächen in Frage, in welche die Nachbarmoleküle nicht eindringen können, eine Tatsache, die wir bei unseren bisherigen Rechnungen nicht berücksichtigt haben. Vielmehr weisen die gemäß den Gleichungen (5) bis (8) ermittelten Querschnitte stets einspringende Teile auf, die für die Nachbarmoleküle natürlich unbenutzbar bleiben und deren Gesamtgröße mit wachsender Anzahl der Atome im Molekül zunimmt. Infolgedessen wird man zweckmäßigerweise auf die genaue Berechnung der Querschnitte verzichten und sich mit abgerundet genommenen Querschnitten begnügen. Freilich liegt in dieser Abrundung eine gewisse Willkür, die aber kaum zu vermeiden sein dürfte. Ferner wird es zur Erleichterung der Rechnung, und um die Möglichkeit zu gewinnen, auch solche Stoffe heranzuziehen, deren Moleküle einen komplizierteren Bau als die bisher allein berücksichtigten Verbindungen besitzen, nützlich sein, statt über die Gesamtheit der möglichen Orientierungen eines Moleküls das Mittel zu nehmen, sich mit drei zueinander senkrechten Hauptrichtungen zu begnügen. Dadurch wird die Willkür in der Berechnung des mittleren molekularen Querschnitts noch etwas erhöht, und so wird man beim Vergleich mit den gemäß Gleichung (4) aus den Reibungsdaten sich ergebenden Querschnitten auf gewisse kleine Differenzen kein Gewicht legen dürfen. Immerhin aber bleibt, falls der eben skizzierte Weg bei konstitutiv gut bekannten Verbindungen sich bewähren sollte, die Hoffnung bestehen, daß in solchen Fällen, in denen die verschiedenen, durch chemische Untersuchungen offengelassenen Konstitutionsmöglichkeiten größere Unterschiede im Querschnitt ergeben, durch Messung des Reibungskoeffizienten eine Entscheidung herbeigeführt werden kann.

Aus dieser Erwägung heraus wurde eine Anzahl von Berechnungen durchgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 3 enthalten sind. Eine einfache rechnerische Ueberlegung läßt erkennen, daß an sich schon die Mittelwertbildung aus

Tabelle 3.

Gas	$\eta \cdot 10^7$ (für 0° C)	Beobachter	Größe der mittleren Molekülquerschnitte in drei Hauptlagen	$q = \frac{1}{3}(q_1 + q_2 + q_3)$	$\frac{k\sqrt{M}}{\eta}$
Kohlendioxyd	1380	Vogel	$q_1 = r_C^2\pi + 8 r_O^2$ $q_2 = r_C^2\pi + 8 r_O^2$ $q_3 = r_C^2\pi$	8,9	9,0
Cyan	948	Graham	$q_1 = 8 r_C^2 + 8 r_N^2$ $q_2 = 8 r_C^2 + 8 r_N^2$ $q_3 = 4 r_C^2$	13,4	14,2
Stickoxydul	1362	Vogel	$q_1 = 8 r_N^2 + r_O^2\pi$ $q_2 = r_N^2\pi + r_O^2\pi$ $q_3 = 8 r_N^2$	8,9	9,1
Ammoniak	926	Vogel	$q_1 = r_N^2\pi + 12 r_H^2$ $q_2 = r_N^2\pi + 2 r_H^2\pi$ $q_3 = r_N^2\pi + r_H^2\pi + 4 r_H^2$	8,2	8,3
Schwefeldioxyd	1225	Graham	$q_1 = r_S^2\pi + 8 r_O^2$ $q_2 = r_S^2\pi + 8 r_O^2$ $q_3 = r_S^2\pi$	(12,2)	12,2
Schwefelwasserstoff	1154	Graham	$q_1 = r_S^2\pi + 8 r_H^2$ $q_2 = r_S^2\pi + 8 r_H^2$ $q_3 = r_S^2\pi$	9,9	9,4
Schwefelkohlenstoff	924	Puluj	$q_1 = 2 r_S^2\pi + 4 r_C^2$ $q_2 = 2 r_S^2\pi + 4 r_C^2$ $q_3 = r_S^2\pi$	14,5	14,1
Methan	1033	Vogel	$q_1 = r_C^2\pi + 2 r_H^2\pi$ $q_2 = r_C^2\pi + 9 r_H^2$ $q_3 = r_C^2\pi + 6 r_H^2$	7,6	7,2
Methylchlorid	978	Vogel	$q_1 = r_{Cl}^2\pi + 6 r_H^2$ $q_2 = 4 r_{Cl}^2 + 4 r_C^2 + 5 r_H^2$ $q_3 = 4 r_{Cl}^2 + 4 r_C^2 + 2 r_H^2$	13,8	13,6
Chloroform	944	Vogel	$q_1 = 3 r_{Cl}^2\pi + 4 r_C^2$ $q_2 = 4 r_{Cl}^2 + r_{Cl}^2\pi + 4 r_C^2 + 4 r_H^2$ $q_3 = 2 r_{Cl}^2\pi + r_C^2\pi$	22,0	21,6
Methylbromid	1036	Vogel	$q_1 = r_{Br}^2\pi + r_H^2\pi$ $q_2 = 4 r_{Br}^2 + 4 r_C^2 + 5 r_H^2$ $q_3 = 4 r_{Br}^2 + 4 r_C^2 + 2 r_H^2$	(17,6)	17,6
Aethan	855	Vogel	$q_1 = r_C^2\pi + 2 r_H^2\pi$ $q_2 = 8 r_C^2 + 10 r_H^2$ $q_3 = 8 r_C^2 + 4 r_H^2$	11,1	11,9
Aethylen	966	Graham	$q_1 = r_C^2\pi + r_H^2\pi$ $q_2 = 2 r_C^2\pi + 16 r_H^2$ $q_3 = 8 r_C^2 + r_H^2\pi$	10,9	10,2
Acetylen	943	Vogel	$q_1 = 8 r_C^2 + 8 r_H^2$ $q_2 = 8 r_C^2 + 8 r_H^2$ $q_3 = 4 r_{C_2}$	10,7	10,1
Aethylchlorid	945	Vogel	$q_1 = r_{Cl}^2\pi + r_C^2\pi + r_H^2\pi$ $q_2 = r_{Cl}^2\pi + 8 r_C^2 + 6 r_H^2$ $q_3 = r_{Cl}^2\pi + 8 r_C^2 + 2 r_H^2$	16,4	15,9
Aethylalkohol	827	Puluj	$q_1 = 2 r_C^2\pi + 4 r_O^2 + 8 r_H^2$ $q_2 = 8 r_C^2 + 4 r_O^2 + 10 r_H^2$ $q_3 = 2 r_C^2\pi + 6 r_H^2$	15,1	15,3
Methyläther	905	Graham	$q_1 = r_C^2\pi + 2 r_H^2\pi$ $q_2 = 8 r_C^2 + 4 r_O^2 + 10 r_H^2$ $q_3 = 8 r_C^2 + 4 r_O^2 + 4 r_H^2$	13,8	14,0
Aethyläther	684	Vogel	$q_1 = 4 r_C^2 + 2 r_H^2\pi + r_O^2\pi + r_C^2\pi$ $q_2 = 16 r_C^2 + 4 r_O^2 + 12 r_H^2$ $q_3 = 16 r_C^2 + r_O^2\pi + 4 r_H^2$	22,6	23,5
Aethylacetat	690	Vogel	$q_1 = 4 r_C^2 + 2 r_O^2\pi + r_C^2\pi + r_H^2\pi$ $q_2 = 16 r_C^2 + 8 r_O^2 + 11 r_H^2$ $q_3 = 16 r_C^2 + r_O^2\pi + 4 r_H^2$	24,2	25,4
Benzol	709	Puluj	$q_1 = 3 r_C^2\pi + 2 r_H^2\pi$ $q_2 = 4 r_C^2\pi + 12 r_C^2 + 24 r_H^2$ $q_3 = 4 r_C^2\pi + 8 r_H^2$	25,0	23,2



drei zueinander senkrechten Hauptquerschnitten (ohne Abrundung) gegenüber der genauen Mittelwertbildung um so größere Differenzen ergibt, je größer die betreffenden Moleküle sind, und je mehr ihre Struktur von kugeliger Gruppierung abweicht. Man wird daher bei der Anwendung erstgenannter Methode in der Abschätzung der einzelnen Querschnitte um so stärker abrunden müssen, je langgestreckter das Molekül ist. Um diesem Umstand Rechnung zu tragen, wurde für die zuvor schon besprochenen einfachsten, der erwarteten Gesetzmäßigkeit gut sich fügenden Verbindungen die dort mitgeteilte genaue Rechnungsmethode beibehalten, und die dabei sich ergebenden, in Tabelle 2 verzeichneten Atomradien wurden dann der angenäherten Behandlung komplizierterer Moleküle zugrunde gelegt. Es wäre natürlich zu weitläufig, hier des näheren anzugeben, wie im einzelnen bei der Abschätzung verfahren wurde; an der Hand entsprechender, in den richtigen Größenverhältnissen ausgeführter Zeichnungen wird man leicht die Richtlinien erkennen können, die bei der in der vierten Spalte der Tabelle 3 angegebenen Bewertung der drei gewählten Hauptquerschnitte befolgt wurden. Die fünfte Spalte enthält den Mittelwert dieser drei Hauptquerschnitte, während die sechste Spalte den gemäß Gleichung (4) aus dem Reibungskoeffizienten sich ergebenden Querschnitt angibt. Wie man sieht, ist die Uebereinstimmung selbst bei Stoffen mit recht kompliziertem Molekülbau durchaus zufriedenstellend.

Zusammenfassung. Es wird der Nachweis erbracht, daß sich der für die Größe des Koeffizienten der inneren Reibung maßgebende mittlere Querschnitt der molekularen Wirkungssphäre bei gasförmigen chemischen Verbindungen den Gesetzmäßigkeiten fügt, die sich aus der chemischen Konstitution durch geometrische Ueberlegung für den mittleren Querschnitt des Moleküls selbst ergeben.

Hamburg-Altona, Mitte September 1921.

---

1) Zur Beschäftigung mit dem Gegenstand der vorliegenden Arbeit wurde ich bereits Ende 1916 durch eine briefliche Anregung von Herrn Geheimrat Lenard veranlaßt, wofür ich ihm auch an dieser Stelle noch einmal meinen Dank aussprechen möchte (vgl. auch P. Lenard, Ann. d. Physik **41**, 98, Anm. 1 [1913]). Meine damals ausgeführten Rechnungen gingen jedoch während der Zeit meiner militärischen Einberufung verloren; ihre Wiederholung unterblieb bisher aus äußeren Gründen. — 2) Die Literatur über die Frage der Abhängigkeit des Reibungskoeffizienten der Gase von ihrer chemischen Konstitution ist sonderbarerweise recht dürftig. O. E. Meyer (Die kinetische Theorie der Gase, 2. Aufl., S. 303 ff., Breslau 1899) hat aus der Tatsache, daß die aus Reibungsdaten zu berechnende Querschnittssumme der Wirkungssphären aller in der Raumeinheit enthaltenen Moleküle bei vielen chemischen Verbindungen angenähert gleich der Summe der Querschnitte der Atome ist, den Schluß gezogen, daß im Gaszustand die Moleküle im allgemeinen flache, nicht aber nach allen Seiten räumlich ausgedehnte Gebilde seien. Ferner hat P. Lenard (Ann. d. Physik **41**, 97 [1913]) darauf hingewiesen, daß bei einigen Gasen, deren Moleküle aus linear angeordneten, nahezu gleich großen Atomen bestehen, die Werte für den mittleren Molekülradius, die sich einerseits aus dem Reibungskoeffizienten, andererseits durch angenäherte Berechnung aus der geometrischen Gestalt des Moleküls ergeben, hinreichend gut miteinander übereinstimmen. Schließlich hat kürzlich E. Wöhlisch (Z. f. Elektroch **27**, 295 [1921]) einige qualitative Regeln für die Abhängigkeit des Reibungskoeffizienten gasförmiger Verbindungen von ihrer chemischen Konstitution mitgeteilt. — 3) Vgl. E. Czuber, Geometrische Wahrscheinlichkeiten und Mittelwerte, S. 242, Nr. 206; Leipzig 1884. — 4) Die in vorliegender Arbeit benutzten Reibungsdaten stammen aus den folgenden, im Text stets mit dem Namen des Autors zitierten Arbeiten: Graham, Phil. Trans. Lond. 1846, Bd. 3, 573. Puluj, Wiener Ber. 78, 279 (1878). A. O. Rankine, Physik. Zeitschr. **11**, 749 (1910). H. Vogel, Ann. d. Physik **48**, 1235 (1914). Die von Graham und Puluj gemessenen Daten wurden den Landolt-Börnsteinschen Tabellen (4. Aufl., 1912) entnommen.

(Eingegangen: 23. September.)

DAS VERHALTEN EINER UNANGREIFBAREN ELEKTRODE IN DEM ZUM GLEICHGEWICHT FÜHRENDEN VORGANG $3\,HNO_2 \rightleftarrows 2\,NO + HNO_3 + H_2O$.

Von *Alfons Klemenc.*

Durch eine Notiz in dieser Zeitschrift[1]) wendet sich Pick gegen meine kurze Darlegung über den in der Ueberschrift genannten Vorgang[2]). Es tut mir leid, daß der Autor die Haupttatsache meiner Zeilen, die mich überhaupt zur Niederschrift des Artikels veranlaßte, nicht richtig versteht. Es heißt ausdrücklich, daß die aus der Leitfähigkeit bei Anwesenheit von Stickoxyd gerechnete Konzentration der Salpetersäure mit der analytisch gefundenen Menge nicht übereinstimmt, d. h. die Zusammensetzung der Gleichgewichtssäure ist analytisch bestimmt und gibt den Gehalt in Mol pro Liter an C_{NO}, C_{HNO_2}, C_{HNO_3}. Aus dieser Konzentration C_{HNO_3}, die die Gleichgewichtskonzentration also darstellt, läßt sich die Leitfähigkeit berechnen (nach Angaben, die in den Landolt-Börnstein-Tabellen enthalten sind), und diese so berechnete stimmt mit der experimentell gefundenen Leitfähigkeit nicht überein. Das ist nichts besonders Neues; schon Arrhenius[3]) zeigte, daß die Leitfähigkeit von Elektrolyten durch Zusatz von Nichtelektrolyten (in unserem Falle wäre dies NO) vermindert wird. Die diesbezügliche unfreundliche Bemerkung des Herrn Pick fällt auf ihn selbst zurück.

Es würde bei dieser Gelegenheit zu weit führen, anzugeben, was mich veranlaßt hat, den

potentialbestimmenden Vorgang nach den Gleichungen, die kritisiert werden, zu berechnen. Ich möchte, durch die Bemerkung aufmerksam gemacht, betonen, daß die Nichtkonstanz der Normalpotentiale (e_0), auf das es herauskommt, zeigt, daß bei dem untersuchten Gleichgewicht keine einfachen Verhältnisse vorliegen. Daß die Werte für den Potentialübergang

$$NO + 2\,H_2O + 3\,\oplus \longrightarrow 4\,H^{\cdot} + NO_3'$$

stimmen, ist auffallend, es zeigt sich aber, wie Pick auch mit Recht zum Schluß kommen muß, daß die drei Gleichungen wahrscheinlich nicht berechtigt sein werden — sie gehören nicht zu einem System.

Die Thomsensche Regel ist, wie jedermann weiß, mit Vorsicht anzuwenden, wieweit sie im homogenen System verwendet werden kann, habe ich mir ein Bild aus den Arbeiten von Haber und Ruß[4]) und besonders von Samet[5]) gemacht und sie für den vorliegenden Fall, wo nur ein allmähliches Fortschreiten möglich ist, als entsprechend gefunden.

Die Normalpotentiale sind richtig gerechnet mit Berücksichtigung der Dissoziationswärmen, die aber, wenn der Wert nur auf Hundertel Volt angegeben wird, kaum etwas ausmachen, wie eine einfache Rechnung hätte zeigen können. Da mir die Ionenkonzentrationen in den einzelnen Gleichgewichtsbestimmungen, die nach dem Massenwirkungsgesetz und den bekannten Dissoziationskonstanten berechnet worden sind, zur Verfügung standen, habe ich auch Ionenkonzentrationen in die Gleichungen für die Normalpotentiale eingesetzt.

Die Versuche sind bei Drucken meist unter 1 Atm. NO ausgeführt. Die Löslichkeit des NO ist von der Konzentration der Salpetersäure abhängig, sie ist größer in stärkerer Säure und schwächer in verdünnterer Säure, noch geringer in reinem Wasser. Die NO-Konzentrationsangabe ist also eine „aktuelle" Konzentration und nicht „gesamt gelöste Menge", wie vermutet wird. Bei genauerer Durchsicht meiner Arbeit hätte man das auch ohne weiteres erkennen können.

Wien, I. Chemisches Laboratorium der Universität.

1) Z. f. Elektroch. 27, 369 (1921). — 2) Z. f. Elektroch. 27, 110 (1921). — 3) Zeitschr. f. physik. Chemie 9, 487 (1892). — 4) Zeitschr. f. physik. Chemie 47, 308 (1904). — 5) Zeitschr. f. physik. Chemie 58, 641 (1905).

(Eingegangen: 23. Oktober.)

BEMERKUNG ZU DER VORSTEHENDEN NOTIZ.

Von *H. Pick*.

Die vorstehenden Ausführungen Klemencs sind nur geeignet, mich in meiner früheren[1]) Stellungnahme zu bestärken. Wenn ich, einem Wunsche der Schriftleitung folgend, in der Angelegenheit noch ein letztes Mal zur Feder greife, so bezwecke ich damit lediglich, der weiteren Verwirrung einer an sich ganz einfachen Sachlage vorzubeugen, auch auf die Gefahr hin, daß Herr Klemenc in meinen Ausführungen irgendeine „unfreundliche Bemerkung" entdeckt.

Im wesentlichen handelt es sich um folgende Punkte:

1. Klemenc berichtet, daß er das Gleichgewicht

$$3\,HNO_2 \rightleftarrows HNO_3 + 2\,NO + H_2O$$

in verdünnter wässeriger Lösung auf rein chemischem Wege, also analytisch, ermittelt habe. Leider gibt er noch immer nicht an, auf welche Weise er diese Bestimmung ausgeführt hat. Wenn es sich hier, wie man bisher annahm, um ein Gleichgewicht von rascher Einstellung handelt, so können analytische Feststellungen wenig nützen. Lewis und Edgar[2]) gingen daher von einer ganz richtigen Voraussetzung aus, als sie ein physikochemisches Verfahren zur Ermittlung des obigen Gleichgewichtes bevorzugten. Klemenc findet seine „chemischen Gleichgewichtsmessungen" in Widerspruch mit den Ermittlungen von Lewis und Edgar, die auf das Leitfähigkeitsverhalten NO-haltiger Salpetersäurelösungen gegründet sind. Lewis und Edgar haben ihre Versuche genau beschrieben. Klemenc ist den Nachweis noch schuldig, daß er ein für den vorliegenden Spezialfall geeignetes, rein chemisches Analysenverfahren gefunden hat.

2. Daß die Leitfähigkeit von Elektrolyten durch Nichtelektrolyte beeinflußt wird, ist allerdings längst bekannt. Aber man schlage die von Klemenc zitierte, jedem Physikochemiker wohlvertraute Arrheniussche Abhandlung nach und vergleiche die dort vermerkten Leitfähigkeitsbeeinflussungen mit den Wirkungen, die Stickoxyd auf das Leitvermögen von Salpetersäure ausübt. Nach Arrhenius wird beispielsweise die Leitfähigkeit eines Elektrolyten durch Zusatz von 1 Volumprozent eines flüssigen organischen Stoffes in extremen Fällen um 4 % herabgedrückt. Mit diesen Aenderungen, die übrigens nach Arrhenius bei den starken Elektrolyten meist der Viskositätserhöhung der Lösungen parallel gehen, ist die von Lewis und Edgar gefundene große (16,3 prozentige) Leitfähigkeitsverminderung von 0,1 n. Salpetersäure bei der Sättigung mit Stickoxyd beim besten Willen nicht in Parallele zu stellen. Der „Mediumeinfluß" könnte bei der geringen Löslichkeit des



Stickoxyds äußerstenfalls eine kleine Korrektur der Ergebnisse von Lewis und Edgar bedingen.

3. Eine erfreuliche Klärung bringt die Mitteilung von Klemenc, daß der NO-Druck bei seinen Versuchen meist „unter 1 Atm." war. Somit erreichten die Löslichkeiten des NO in seinen Salpetersäurelösungen Werte bis zum 41 fachen des Betrages in reinem Wasser. Es ist ganz ausgeschlossen, daß diese ungeheure Abweichung von der normalen Verteilung des Stickoxyds zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase als „Einfluß des Mediums" zu deuten ist, da es sich in maximo um 2,4 n. HNO_3-Lösungen handelt. Es ist dagegen sicher, daß die Hauptmenge des Stickoxyds in diesen Lösungen chemisch umgesetzt ist und man somit kein Recht hat, die analytisch gefundene Stickoxydkonzentration als „aktuelle Konzentration" in das Konzentrationsglied der Nernstschen Formel einzusetzen.

4. Klemenc scheint es nach wie vor für ausgeschlossen zu halten, daß die drei Vorgänge

$$NO + 2H_2O + 3\oplus \rightarrow 4H^{\cdot} + NO_3',$$
$$NO + H_2O + 1\oplus \rightarrow 2H^{\cdot} + NO_2',$$
$$NO_2' + H_2O + 2\oplus \rightarrow 2H^{\cdot} + NO_3'$$

das Potential einer in die Gleichgewichtslösung eintauchenden unangreifbaren Elektrode simultan bestimmen, ohne jedoch auf die näheren Gründe dieser Auffassung einzugehen. Ich habe früher gezeigt, daß das von Moore gemessene Gleichgewichtspotential genau dem Wert entspricht, den man aus thermodynamischen Gründen zu erwarten hat. Unter Benutzung der Mooreschen Messung und unter der Annahme, daß die drei erwähnten Oxydations-Reduktions-Reaktionen an dem Zustandekommen dieses Potentials beteiligt sind, wurden für die drei Umsetzungen Normalpotentiale berechnet, denen sich auch die Messungen Klemencs verhältnismäßig gut fügen, und die sicher besser begründet sind als Näherungswerte, die man auf Grund der Thomsenschen Regel erhält. Es ist also nicht einzusehen, warum die Verhältnisse hier verwickelter liegen sollen, als man bisher annahm.

Im übrigen erscheint mir eine Fortsetzung der Erörterungen zwecklos, so lange nicht Klemenc neues Tatsachenmaterial beibringt*).

Berlin-Dahlem, im September 1921.

1) Z. f. Elektroch. 27, 369 (1921). — 2) Journ. Amer. Chem. Soc. 33, 292 (1911).

*) Die Diskussion wird hiermit geschlossen. Schriftleitung der Z. f. Elektroch.

(Eingegangen: 18. Oktober.)

NOTIZ ÜBER DIE STÄRKE DER UNTERJODIGEN SÄURE.

Von *Adolf Fürth*.

Gelegentlich anderer Arbeiten erschien es wünschenswert, die Stärke der unterjodigen Säure wenigstens beiläufig kennenzulernen. Es ist bekannt, daß sie eine sehr schwache Säure ist, und aus Analogiegründen muß man sie für noch schwächer als die unterchlorige Säure halten; Skrabal[1]) betrachtet sie sogar in stark alkalischen Lösungen als undissoziiert. Eine zahlenmäßige Angabe liegt, soviel mir bekannt ist, nicht vor.

Die Möglichkeit, näheren Aufschluß zu erhalten, ergibt sich in alkalischen, jodidhaltigen Lösungen, in denen das Jod teilweise als Trijodion, teilweise als Hypojodit vorhanden ist. Bei Kenntnis der Trijodionkonzentration in solchen Lösungen ließe sich mit Hilfe der beiden Gleichgewichtsbedingungen

$$\frac{[J'][HJO][H^{\cdot}]}{[J_2]} = 3{,}10^{-13}\ (25^0;\ \text{Bray}^2)),$$

$$\frac{[J_2][J']}{[J_3']} = 1\cdot 3{,}10^{-3}\ (25^0;\ \text{Jakowkin}^2)),$$

die zugehörige Menge undissoziierter unterjodiger Säure und hieraus, in Zusammenhalt mit der Gesamtjodmenge, ihr dissoziierter Anteil berechnen. Den Trijodiongehalt suchte ich nun auf folgende Weise zu ermitteln[3]). Eprouvetten, die aus einem 2,5 cm dicken Glasrohr geblasen waren und sofort nach dem Einfüllen zugeschmolzen wurden, wurden mit je 20 ccm schwach schwefelsaurer Jodjodkaliumlösungen beschickt, die an Jodkalium 0,1 n., an Jod der Reihe nach 0,0005 n., 0,001 n., 0,0015 n., 0,002 n., 0,003 n., 0,004 n., 0,005 n., 0,0075 n. waren.

Die Zusammensetzung der Versuchsgemische, die aus einer 2 n. Jodkaliumlösung, einer 2 n. Natronlauge und einer an Jodkalium 0,1 n., an Jod 0,02 n. Jodjodkaliumlösung hergestellt wurden, und deren Volumen jedesmal 20 ccm betrug, ist aus der Tabelle zu ersehen. Der Trijodiongehalt dieser Lösungen wurde bestimmt, indem sie, in Eprouvetten gleicher Dicke wie die Musterröhrchen, mit diesen gegen einen weißen Hintergrund verglichen wurden. Hierbei wurde die Färbung allerdings ausschließlich der Molgattung J_3' zugeordnet, was aber im Hinblick auf die intensive Stärkereaktion, die von allen meinen Lösungen gegeben wurde, sowie in Anbetracht des überwiegenden Jodidgehalts wohl zulässig sein dürfte[4]). Die so erhaltenen Werte stehen in der Tabelle 1 unter „J_3'". In der nächsten Spalte sind die hieraus mit Hilfe der obigen Gleichgewichtsbedingungen berechneten Werte für den undissoziierten Teil der unterjodigen Säure enthalten. Da in alkalischen Jodlösungen sofort Bildung von Jodat einsetzt,

mußte dessen Menge berücksichtigt werden. Zu diesem Zweck wurden die Versuchsgemische, sobald ihr Trijodidgehalt festgestellt war, in einen gemessenen Ueberschuß 0,01 n. arseniger Säure geschüttet, in der durch entsprechende Mengen Natriumacetat und Essigsäure diejenige Wasserstoffionenkonzentration hergestellt worden war, bei der Hypojodit, nicht aber Jodat mit Jodkalium Jod ausscheidet. Der Ueberschuß der arsenigen Säure wurde mit 0,01 n. Jodlösung zurücktitriert. Das Ergebnis dieser Analyse ist unter „Gesamt- abzüglich Jodatjod" verzeichnet. Durch Subtraktion der Werte für Trijodid und undissoziierte unterjodige Säure von dem zuletzt gefundenen erhält man den Betrag für den dissoziierten Anteil der unterjodigen Säure (Hypojodit), der unter „JO′" eingetragen ist[5]).

Temperatur durchschnittlich 25° C.
Konzentrationen Mol/Liter.

Nr.	$[J'] \cdot 10^1$	$[OH'] \cdot 10^2$	$[J_3'] \cdot 10^3$	$[HJO] \cdot 10^5$	[Ges.-*) abzgl. Jodatjod] $\cdot 10^8$	$[JO'] \cdot 10^8$	K
1	2,25	5	1	3,85	4,5	35	$1{,}8 \cdot 10^{-11}$
2	4,25	5	25	2,70	55	30	$2{,}2 \cdot 10^{-11}$
3	8,25	5	3,5	1,00	41	0,6	$1{,}2 \cdot 10^{-11}$
4	8,25	10	1,5	0,86	5,3	3,8	$4{,}4 \cdot 10^{-11}$
5	8,50	20	0,5	0,54	4,8	4,3	$4{,}0 \cdot 10^{-11}$
Deventer	1,65	27	0,33	12,8	165	165	$4{,}8 \cdot 10^{-11}$

*) Berechnet als Mole J_2.

$K = \frac{[H^{\cdot}][JO']}{[HJO]}$ gibt die Stärke der unterjodigen Säure der Größenordnung nach (10^{-11}) wohl mit hinreichender Sicherheit wieder; als Mittel wird man hierfür $2 \cdot$ bis $3 \cdot 10^{-11}$ annehmen dürfen. Eine bessere Uebereinstimmung der Einzelwerte kann bei der Ungenauigkeit der Methodik kaum erwartet werden.

Der Schluß, daß derjenige Anteil des Jods, der weder auf Jodat noch auf Trijodid, noch auf undissoziierte unterjodige Säure entfällt, den dissoziierten Anteil der letzteren darstellt, ist zwar nicht ganz bündig, aber wohl naheliegender, als diesen Ueberschuß anderen Jodverbindungen, etwa der unbekannten jodigen Säure zuzuweisen. Auch erhält man in diesen Fällen bei Berechnung der bezüglichen Konstanten Werte, die nicht einmal entfernt der Größenordnung nach übereinstimmen.

Eine — beiläufige — Berechnung läßt sich übrigens auch an einen Versuch Deventers[6]) anknüpfen (vgl. Tabelle); es ist bemerkenswert, daß sich auch hieraus trotz sehr verschiedener Methodik (Ausschütteln des „freien Jods" mit Chloroform) eine Dissoziationskonstante ergibt, die sich den anderen befriedigend anreiht.

Die unterjodige Säure ist somit, wie zu erwarten stand, schwächer, und zwar etwa tausendmal schwächer als die unterchlorige Säure, deren Dissoziationskonstante $3{,}7 \cdot 10^{-8}$ beträgt; sie ist also schwächer als selbst das Phenol ($1{,}3 \cdot 10^{-10}$) und etwa vergleichbar der zweiten Stufe der Kohlensäure ($1{,}3 \cdot 10^{-11}$)[7]), immerhin aber nicht so schwach, als daß die Bildung von Hypojodit neben undissoziierter unterjodiger Säure in alkalischer Lösung zu vernachlässigen wäre. Es muß im Gegenteil geschlossen werden, daß Jod in stark alkalischen Lösungen (abgesehen von der Jodatbildung) größtenteils nicht als unterjodige Säure [HJO], sondern als Hypojodit [JO′] vorliegt.

Möglicherweise ließe sich durch Verfeinerung der kolorimetrischen Methode die Stärke der unterjodigen Säure auch genauer als bloß der Größenordnung nach bestimmen, doch lag dies nicht im Rahmen vorliegender Versuche.

Zusammenfassung.

Die Dissoziationskonstante der unterjodigen Säure wurde der Größenordnung nach zu 10^{-11} bestimmt.

Technische Hochschule in Wien, Laboratorium für physikalische Chemie.

1) Chem.-Ztg. **1905**, 150; siehe dort auch ältere Literatur. Monatsh. f. Chemie **28**, 319 (1907); Chem.-Ztg. **1909**, Nr. 134; vgl. auch Abegg, Handb. d. anorg. Chemie IV, 2, 456 ff. — 2) Vgl. Abegg, l. c., S. 440 u. 517. — 3) Ueber andere Versuche, das „freie Jod" in Jodlaugen zu bestimmen, siehe Péchard, Compt. rend. **128**, 1453 (1899), und Deventer, Chem. Weekblad **2**, 135 (1905); Zentralbl. **1905**, I, 990. — 4) Vgl. hierzu Skrabal, Chem.-Ztg. **1905**, 550. — 5) Der Dissoziationsgrad der in Betracht kommenden Salze und Basen wurde zu 100% angenommen, was für die Genauigkeit der durchgeführten Ueberschlagsrechnung vollauf genügt. — 6) L. c. Die rechnerische Berücksichtigung bereits gebildeten Jodats mußte mangels näherer Angaben unterbleiben. — 7) Die Zahlen stammen aus Landolt-Börnstein, Tabellen, 4. Aufl., 1912.

(Eingegangen: 9. November.)

DIE HYDRATATION DER IONEN.

Von *S. Aschkenasi*, Berlin.

K. Fajans hat letzthin (Die Naturwissenschaften **1921**, S. 729) durch Anwendung von durch die Lehre von der Atomstruktur gegebenen Gesichtspunkten die Theorie der Hydratation der Ionen in wässerigen Lösungen modifiziert.

Zu diesen Ausführungen Stellung zu nehmen, glaube ich deshalb mir selbst schuldig zu sein,



weil ich vor 10 Jahren in einem Briefwechsel mit E. Beckmann ebenfalls eine Modifizierung der Hydratationstheorie vorgeschlagen habe, die naturgemäß damals anders geartet sein mußte.

K. Fajans (l. c.) schreibt in Anlehnung an P. Debye und M. Born den neutralen Wassermolekülen einen dipolaren Charakter zu und nimmt an, daß die Hydratation der Ionen nicht eine stöchimetrische Komplexbildung des Ions mit neutralen Wassermolekülen sei, sondern lediglich darauf beruhe, daß das Ion auf die es umgebenden neutralen, dipolen Wassermoleküle richtend (polarisierend) und weiterhin anziehend wirke (Elektrostriktion).

Wenn man an die Weiterentwicklung der Dissoziationslehre herangeht, ist es zweckmäßig, da anzuknüpfen, wo die klassische Leipziger Epoche stehengeblieben ist, zu versuchen, solche Fragen zu beantworten, welche die klassische Lehre offenlassen mußte. Ich denke hier an die Tatsache, daß das Verhalten der meisten Elektrolyte Abweichungen von dem Verdünnungsgesetz nach Kohlrausch-Ostwald aufweist und daß man dieses Verhalten bisher nicht erklären konnte. Der Vorschlag, welchen ich vor 10 Jahren in einer Korrespondenz mit E. Beckmann gemacht habe, schien mir die Möglichkeit zu bieten, die Abweichungen vom Verdünnungsgesetz nach Ostwald anschaulich zu erklären. Indem ich von der damals wohl allgemein gültigen Vorstellung ausging, daß die Hydratation der Ionen eine molekular-komplexe sei, vermutete ich, daß diese molekular-komplexe Hydratation mit der Konzentration stufenförmig variiert, indem sich die Anzahl der an das Ion gebundenen Wassermoleküle mit der Verdünnung ändert — und ich glaubte damals, auf Diskontinuierlichkeiten in den Leitfähigkeitskurven hinweisen zu können. (Da, wo wir bei richtiger Betrachtungsweise und Versuchsanordnung eine Diskontinuierlichkeit beobachten, ist diese zweifelsfrei vorhanden; die Beobachtung einer Kontinuierlichkeit kann immer auf Unvollkommenheit menschlicher Methoden beruhen, ist also nie zweifelsfrei.)

Man wird nun die Frage erheben dürfen: Bietet auch die Theorie von der Polarisation-Hydratation nach Born-Fajans die Möglichkeit, die Abweichungen von den Konsequenzen des Massenwirkungsgesetzes aufzuklären? Diese Frage läßt sich prinzipiell bejahen, wenn man die Annahme machen darf, daß mit der Konzentration die Anzahl der auf ein Ion kommenden polarisierten bzw. der Striktion unterliegenden Wassermoleküle sich ändert. Dies könnte z. B. dann wahrscheinlich sein, wenn sich mit der Konzentration die durchschnittliche Entfernung von Anion und Kation in der wässerigen Lösung (und damit ihr Kraftfeld) ändert.

Durch die damalige Betrachtungsweise der „stufenweisen Hydratation" wurde ich vor 10 Jahren weiterhin veranlaßt, E. Beckmann vorzuschlagen, die Dampfdruckkurven der Salzlösungen näher zu bestimmen, da ja parallel zu den festen Hydraten ein Zusammenhang zwischen Hydratationsgrad und Dampfdruck vermutet werden mußte. Auf jeden Fall hätte es der Mühe gelohnt, festzustellen, ob die Abweichungen vom Ostwaldschen Verdünnungsgesetz auch bei den Dampfdruckerniedrigungen auftreten.

Es ergibt sich zum Schluß nun von selbst die Frage: Welche Folgerungen ergeben sich aus der Theorie von K. Fajans auf das Tatsachengebiet der bekannten Abweichungen vom Raoultschen Gesetz der Dampfdruckerniedrigungen bei den Salzlösungen? Die Prüfung dieser Frage soll hier nur angeregt werden; doch wird man wohl die Dampfdruckkurven in den Kreis der Betrachtungen einbeziehen müssen, von welchen theoretischen Ueberlegungen immer man ausgeht.

Berlin W 50, Bamberger Straße 4, am 6. November 1921.

(Eingegangen: 29. November.)

ANMERKUNG ZU MEINER ARBEIT: „ÜBER DIE VERFLÜSSIGUNG DES KOHLENSTOFFS"[1].

Von *Eugen Ryschkewitsch.*

Wie mich Herr Prof. Dr. Otto Ruff in freundlichster Weise aufmerksam machte, ist von ihm und seinen Mitarbeitern, von Braun und Ludwig, in einer von mir leider übersehenen Arbeit (Zeitschr. f. anorg. Chemie **99**, 73ff.) die Erscheinung der objektiv mit bloßem Auge feststellbaren Graphittropfenbildung — bis 4 mm im Durchmesser — schon früher beschrieben und beobachtet worden.

Ein Unterschied zwischen den Versuchen von O. Ruff und den meinigen besteht aber darin, daß er den Kohlenstoff unter sehr hohen Drucken (1500—3000 Atm) verflüssigte (l. c., S. 102), während ich die Schmelzerscheinung bei Kohlenstoff unter gewöhnlichem Druck beobachtete.

Kropfmühl b. Passau.

1) Z. f. Elektroch. **27**, 445ff. (1921).

(Eingegangen: 24. November.)



EINE BILLIGE RÜHRKLEMME FÜR SCHNELLELEKTROLYSEN.

Von Bergingenieur *Carl Hütter*, Olpe.

Die größte Mehrzahl der bekannten schnellelektrolytischen Trennungsmethoden erfordert zu ihrer Durchführung irgendwelche Rührvorrichtungen. Und das ist

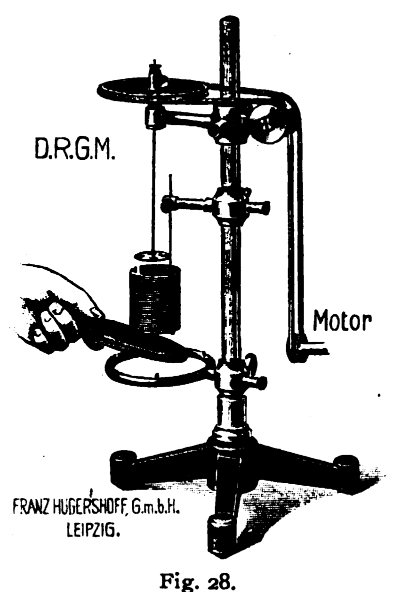


Fig. 28.

auch der Grund, weshalb in kleineren Privat- oder Fabriklaboratorien sich die eben genannten Verfahren nur ganz vereinzelt Eingang verschaffen konnten. Denn im Gegensatz zur langsam arbeitenden Zeitelektrolyse waren hier außer den beträchtlich höheren Kosten für die größeren Mengen Elektrodenmaterials (Claßensche Schalen z. B.) auch noch die teuren Spezialmotor-Rührstative erforderlich. Es dürfte daher an dieser Stelle die Beschreibung einer in meinem Privatlaboratorium bereits seit längerer Zeit benutzten Rührklemme interessieren.

Die Klemme zeichnet sich außer ihrer Billigkeit noch vor allem durch ihren einfachen Gebrauch aus. Mittels einer Flügelschraube läßt sich dieselbe auf jedem beliebigen Bunsenstativ befestigen. Es kommen somit die ihrer leichten Zerbrechlichkeit wegen unbequemen Glasstative in Fortfall. Eine Isolierung der beiden Elektrodenhalter voneinander erfolgt bei der vom Verfasser benutzten Einrichtung in einfachster Weise durch eine in die Rührklemmenbohrung eingesetzte Buchse aus Vulkanfiber. Es ist somit möglich, nötigenfalls gewöhnliche Ringklemmen oder Bürettenklemmen als Elektrodenhalter zu gebrauchen. Um bei der oberen Rührklemme die meist in Laboratorien vorhandenen kleinen Elektromotoren mit horizontaler Welle benutzen zu können, sind zwei unabhängig voneinander gelagerte kleine Führungsröllchen vorgesehen. Die weitere Ausführungsart der Klemme ist wohl aus der beistehenden Fig. 28 ohne weiteres ersichtlich. Es läßt sich also bei Verwendung dieses kleinen Apparates jedes beliebige eiserne Bunsenstativ zusammen mit einem kleinen Elektromotor als tadellos arbeitendes Rührstativ ausbauen. Besonders den kleineren, mit wenig Mitteln arbeitenden Privat- und Fabriklaboratorien dürfte dieser Ersatz der teuren Spezialstative willkommen sein. Jedoch auch in größeren Lehrinstituten werden derartige Rührklemmen zur Ermöglichung der Durchführung mehrerer elektrolytischer Operationen an Stelle der teuren Spezialmotorstative während des Vortrages Verwendung finden können.

(Eingegangen: 29. November.)

BÜCHERSCHAU.

Die Theorie der Allotropie. Von A. Smits, Professor an der Universität Amsterdam. 500 Seiten mit 239 Figuren im Text. Verlag von Joh. Ambros. Barth, Leipzig 1921. Preis brosch. 100 Mk., geb. 110 Mk.

Das vorliegende Buch gibt eine Zusammenstellung der experimentellen und theoretischen Ergebnisse, zu denen der Verfasser bei seinen und seiner Schüler wissenschaftlichen Arbeiten, von den Erscheinungen der Allotropie ausgehend, gelangt ist. Die Herausgabe dieses Werkes ist um so dankenswerter, als die Arbeiten des Verf. bisher größtenteils in den wenig zugänglichen Abhandlungen der Amsterdamer Akademie veröffentlicht worden sind. Seine Auffassung hat sich naturgemäß erst im Verlaufe der Zeit immer weiter geklärt und in manchen Punkten auch gewandelt und liegt nun in ihren Grundzügen einheitlich und übersichtlich gestaltet vor.

Der Gedanke, von dem der Verf. bei seiner Theorie der Allotropie ausgeht, ist der, daß in Systemen, die eine einzige unabhängige Komponente enthalten, nicht allein, wie bisher angenommen, in der gasförmigen und der flüssigen Phase mehrere Molekelarten (Tautomere, Dissoziationsprodukte) auftreten können, sondern daß auch jede kristallisierte Phase eines allotropen Stoffes ein Zustand ist, in welchem dieser Stoff in mehreren Molekelarten auftreten kann. Sind diese untereinander zu innerem Gleichgewicht gelangt, so verhält sich die kristallisierte Phase wie ein einheitlicher Körper, wie ein einkomponentiges System. Stellt sich aber aus irgendwelchen Gründen durch Verzögerungen das innere Gleichgewicht der kristallisierten Phase nicht ein, so spielt z. B. die im Ueberschuß gegenüber dem Gleichgewichtszustande vorhandene Komponente diesem gegenüber die Rolle eines Fremdstoffes: ein unäres System erscheint dann als ein pseudobinäres usw. Im Sinne dieser Auffassung beziehen sich also bei allotropen Stoffen die für das Phasengleichgewicht kennzeichnenden Eigenschaften, wie Umwandlungs-, Schmelz-, Sublimationspunkt, nicht auf eine Molekelart, sondern — in stabilem Zustande — auf ein inneres Gleichgewicht mehrerer Molekelarten, von denen freilich meist eine Molekelart durchaus vorherrschend sein dürfte.

Der Verf. zeigt zunächst in eingehender, durch zahlreiche schematische Diagramme erläuterten, theoretischen Darlegungen, wie die große Mannigfaltigkeit der bekannten Einzelerscheinungen sich aus seiner, im Grunde wohl nicht neuen, aber bisher noch nicht so systematisch durchgeführten Grundanschauung herleiten lassen. In einem späteren Abschnitt zeigt er dann an einer Reihe bekannter, zum Teil von ihm aufs neue studierter Fälle, wie das an chemischen Elementen und Verbindungen vorliegende Beobachtungsmaterial im Licht seiner Vorstellung und der daraus abgeleiteten graphischen Darstellungsweisen sich übersehen läßt. Dafür bieten solche allotropen Stoffe, die, wie der Phosphor, nur schwer in das innere Gleichgewicht gelangen, ein besonders wichtiges und sorgfältig erörtertes Material. Ob diese, vielleicht etwas weitgehende Verallgemeinerung in der Auffassung der Allotropie für deren weiteres Studium sich als zweckmäßig erweisen wird, kann erst die Zukunft lehren.

Für die Leser der Z. f. Elektroch. wird das Buch des Verf. dadurch besonders interessant, daß er auch

die elektromotorischen Gleichgewichte in das Gültigkeitsbereich seiner Auffassungsweise einbezieht.

Das elektromotorische Gleichgewicht z. B. an einem löslichen Metalle, das in die wässerige Lösung eines seiner Salze taucht, sind wir gewöhnt, im Sinne der Nernstschen Theorie dahin aufzufassen, daß, wenn es sich z. B. im Sinne der Gleichung $M^{II} \rightleftarrows M^{++} + 2\ominus$ einstellt, die entstehenden Ionen lediglich in das Lösungsmittel treten, während die freigewordenen Elektronen ganz im Metall verbleiben. Der Verf. erweitert diese Vorstellung. Seine Auffassung, von der hier natürlich nur der Grundgedanke unter Ausschaltung von Einzelheiten besprochen werden kann, geht aus von folgender Hypothese: Auch in den elektromotorischen Gleichgewichten ist die kristallisierte, also die Metallphase, ein mehrkomponentiges System; das Metall enthält dann neben den Elektronen auch stets eine gewisse Menge seiner Ionen, welche mit den Metallatomen und Elektronen in das innere Gleichgewicht treten. Dann würde also im elektromotorischen Gleichgewicht zwischen Metallphase und Lösungsmittel für die Ionen eine Art von Verteilungsgleichgewicht bestehen. Aehnliches denkt sich der Verfasser auch sowohl für die Metallatome als für die Elektronen gültig, welche letzteren hiernach, wenngleich in äußerst kleinen Konzentrationen, auch als neben den Ionen frei im Lösungsmittel bestehend angenommen werden. Bezeichnet man für ein ν-wertiges Metall M die im Metallzustande gedachten Gleichgewichtskomponenten mit dem Index S, die im Lösungsmittel gedachten mit dem Index L, so wäre das innere Gleichgewicht dort durch

$$M_S \rightleftarrows M_S^{\nu\oplus} + \nu\ominus_S,$$

hier durch

$$M_L \rightleftarrows M_L^{\nu\oplus} + \nu\ominus_L$$

gegeben, und die entsprechenden Komponenten beider Phasen ständen unter sich im Verteilungsgleichgewicht, das natürlich in bezug auf die Ionen als durch die elektrostatische Wirkung der positiv geladenen Ionen und dem sich negativ ladenden Metalle geregelt zu denken ist. Das elektromotorische Gleichgewicht eines ν-wertigen Metalles denkt sich der Verf. also folgendermaßen:

$$\begin{array}{ccccc} M_S & \rightleftarrows & M_S^{\nu\oplus} & + & \nu\ominus_S \\ \downarrow\uparrow & & \downarrow\uparrow & & \downarrow\uparrow \\ M_L & \rightleftarrows & M_L^{\nu\oplus} & + & \nu\ominus_L \end{array}.$$

Aehnliches wie für Metalle stellt er sich auch für elektromotorisch wirkende Gase vor und betrachtet dann die Gasphase neben der Lösungsphase als mehrkomponentiges Gebilde; er stellt sich also z. B. vor, daß Wasserstoff neben H_2 auch $H^{\cdot}$ und freie Elektronen in gewissen kleinen Konzentrationen enthält.

Der Vorteil, den diese erweiterte Vorstellungsweise wenigstens für die Betrachtung des elektromotorischen Verhaltens der Metalle bietet, besteht darin, daß sie eine einheitliche Auffassung der Polarisationserscheinungen an diesen ermöglicht. Während die Konzentrationspolarisation durch die Nernstsche Theorie ihre volle und befriedigende Deutung erhielt, kam — wie man zugestehen muß — die chemische Polarisation der primären Elektrodenvorgänge dabei etwas stiefmütterlich weg.

Im Sinne des Verfassers bewirkt anodisches Polarisieren, also Fortführung von Elektronen, daß das Gleichgewicht im Metall sich nach

$$M_S \longrightarrow M_S^{\nu\oplus} + \nu\ominus_S$$

verschiebt, und damit auch $M_S^{\nu\oplus} \longrightarrow M_L^{\nu\ominus}$ sofort vor sich geht, d. h. Ionen in den Elektrolyten übertreten. Umgekehrt bewirkt kathodisches Polarisieren, also Zufuhr von Elektronen, daß im Metall die Verschiebung $M_S^{\nu\oplus} + \nu\ominus_S \longrightarrow M_S$ stattfindet und dadurch nach $M_L^{\nu\oplus} \longrightarrow M_S^{\nu\oplus}$ Ionen vom Elektrolyten auf das Metall übertreten.

Solange das Gleichgewicht $M_S \rightleftarrows M_S^{\nu\oplus} + \nu\ominus_S$, also das im Metall herrschende, sich momentan einstellt, sind Anoden- bzw. Kathodenpotential bei der Polarisierung lediglich durch die von den Diffusions- und Wanderungserscheinungen beherrschten Konzentrationen von $M_L^{\nu\oplus}$ bestimmt, wie sie sich nach Uebertritt oder Verschwinden dieser Ionen an der Grenzfläche der Elektrode herausbilden: es besteht lediglich Konzentrationspolarisation.

Wie aber das innere Gleichgewicht in irgendeiner, aus mehreren Molekelarten sich zusammensetzenden kristallisierten Phase sich durchaus nicht immer momentan einzustellen braucht, so kann Gleiches auch für das Gleichgewicht $M_S \rightleftarrows M_S^{\nu\oplus} + \nu\ominus_S$ der Fall sein. Tritt dies ein, so wird bei anodischer Polarisierung das Metall an Ionen und Elektronen ärmer, sein Potential positiver als im Gleichgewichtszustande; bei kathodischer Polarisation bleibt es reicher an beiden, das Metall befindet sich noch im „Bildungszustande", es erscheint unedler, von negativerem Potential, als im Gleichgewichtszustande. In beiden Fällen nimmt durch die Polarisation das Potential der Elektrode mehr oder weniger weit nach der positiven bzw. negativen Seite verschobene Werte an, und die Stromdichtepotentialkurven erheben sich um so weniger steil von der Potentialachse aus aufwärts, je geringer die Einstellungsgeschwindigkeit des inneren Gleichgewichtes im Metall ist: es tritt chemische Polarisation ein.

Geht diese so weit, daß an Stelle des Auflösungsbzw. Entladungsvorganges des Metalles der Elektrode aus dem Elektrolyten heraus ein anderer, nach seinem Gleichgewichtspotential schwerer möglicher Vorgang als der erstgedachte eintritt, so liegen die Erscheinungen der chemischen Passivität vor, die, wie Ref. gezeigt hat [Z. f. Elektroch. 22, 85 (1916)] sowohl an der Anode als an der Kathode eintreten.

Man versteht dann, daß diejenigen Metalle, wie die der Eisengruppe, welche zur anodischen Passivität neigen, auch bei ihrer kathodischen Abscheidung starke chemische Polarisation bzw. Passivität zeigen. Im Sinne der dabei bisher gewonnenen Erfahrungen macht auch der Verf. die Annahme, daß die Hemmungen in der Einstellung des Gleichgewichts $M_S \rightleftarrows M_S^{\nu\oplus} + \nu\ominus_S$ sehr stark durch gewisse negative Katalysatoren beeinflußt werden, als welche bei anodischer Polarisierung Sauerstoffbeladungen, bei kathodischer — wenigstens bei den Eisenmetallen — Aufnahme von Wasserstoff oder von Zink wirksam sind.

Bisher wurde, soweit man chemische und mechanische (durch Deckschichten veranlaßte) Polarisation voneinander unterschied, die erstere dahin gedeutet, daß an der Anode der Vorgang $M \longrightarrow M^{\nu\oplus} + \nu\ominus$, an der Kathode der umgekehrte $M^{\nu\oplus} + \nu\ominus \longrightarrow M$ durch gewisse, ihrer Natur nach noch unbekannte Reaktionswiderstände bei bestimmten Metallen Verzögerungen erfährt, die zu ihrer Ueberwindung gesteigerte Elektrodenpotentiale erfordern. Dabei bestand freilich die Schwierigkeit, daß der diese Verzögerungen begünstigende Katalysator zwar an der Anode in Gestalt einer Sauerstoffbeladung am Ausgangsort des Vorganges, dem Metall, angenommen wurde, nicht aber an der Kathode, wo er (als Wasserstoff oder Zink) ebenfalls in der Elektrode vorhanden ist, während er, um den von der Lösung ausgehenden Vorgang in seiner Geschwindigkeit unmittelbar beeinflussen zu können, eigentlich in der Lösung vorhanden sein müßte. Diese theoretische Schwierigkeit wird

durch die Vorstellungen des Verfassers behoben, indem er den verzögernden Vorgang in beiden Fällen in die Elektrode verlegt. Seine Vorstellungsweise hat bezüglich der kathodischen Erscheinungen eine gewisse Verwandtschaft mit der neuerdings von Kohlschütter [Z. f. Elektroch. 24, 300 (1918)] für die Polarisation bei der Abscheidung des Nickels entwickelten Auffassung, nach welcher der vor und mit dem Nickel abgeschiedene Wasserstoff das Metall in hochdispersem Zustande und damit auf einem erheblich über dem Gleichgewicht liegenden Potential hält, eine Auffassung, deren Verallgemeinerung auf die anodischen Erscheinungen aber wohl schwer sein dürfte. Der Verf. sieht den Fortschritt, den er mit seiner Theorie gegenüber der bisherigen Deutung der chemischen Polarisation macht, vor allem in dem grundsätzlichen Unterschied, daß er eine verzögerte Gleichgewichtseinstellung nur im homogenen System annimmt, während die bisherige Anschauung auf eine verzögerte Gleichgewichtseinstellung im heterogenen System, zwischen Elektrode und Elektrolyt, hinausläuft und damit seiner Meinung nach in Widerspruch steht zu der von ihm für allgemeingültig angesehenen Feststellung von Nernst, daß heterogene Gleichgewichte sich stets sofort einstellen.

Unter den von ihm verfolgten Gesichtspunkten behandelt der Verf. auch, wie schon erwähnt, die gewöhnlich als Ueberspannung bezeichnete chemische Polarisation bei der elektrolytischen Entwicklung von Wasserstoff oder Sauerstoff. Auch hier stellt er sich vor, daß z. B. der kathodisch entladene Wasserstoff nicht immer alsbald in das innere Gleichgewicht gelangt, sondern oft zunächst noch einen Ueberschuß an Ionen und Elektronen enthält und darum ein zu stark negatives Potential zeigt. Er schreibt also dieses ausdrücklich der Gasphase zu. Dieser vom Verf. freilich nur kurz behandelte Gedanke scheint dem Ref mit dem vorliegenden Tatsachenmaterial kaum vereinbar, da viele Erscheinungen auf diesem Gebiete darauf hinweisen, daß der Sitz auch dieser Polarisation im Material der Elektrode zu suchen ist.

Sieht man von diesen Bedenken ab, so stehen die Vorstellungen des Verfassers in gutem Einklange mit dem zumal auf dem Gebiete der Passivitätserscheinungen bisher beigebrachten Beobachtungsmaterial. Zur Auffindung grundsätzlich neuer Erscheinungen haben sie freilich noch nicht geführt; aber durch eine Anzahl interessanter Beobachtungsreihen, die sich in dem Buche beschrieben finden, hat er bekannte Erscheinungen bestätigt und sie danach unter den von ihm aufgestellten theoretischen Gesichtspunkten erörtert. Eine voll befriedigende Erklärung aller hier vorliegenden Beobachtungen erreicht er aber auch nicht; so muß er sich betreffs des auch bisher schwer zu erklärenden, der Passivierung der Eisenmetalle entgegenwirkenden Einflusses der Halogenionen darauf beschränken, ihn als einen, das innere Gleichgewicht dieser Metalle katalytisch fördernden zu bezeichnen, also eine im Lösungsmittel vorhandene Stoffart als Katalysator für einen in der Elektrode gedachten Vorgang ansehen!

Am Schluß des Buches versucht der Verf., seine Theorie auch auf das Verhalten von Aluminiumelektroden bei Stromdurchgang anzuwenden, indem er annimmt, daß das eigenartige Verhalten von Aluminiumanoden wesentlich auf einer sehr starken „Verstörung" des Gleichgewichts durch Sauerstoffbeladung beruhe. Wenn man auch nicht verkennen darf, daß die — bei den bisherigen Erörterungen über diese Erscheinungen wohl zu wenig beachtete — Passivierbarkeit des Aluminiums durch Salpetersäure für die Analogie dieses Metalles mit den Eisenmetallen spricht, so haben doch die bisherigen Untersuchungen so viel beweiskräftiges Material dafür erbracht, daß das Aluminium eine besondere, in der Sperrfähigkeit zur Erscheinung gelangende Art der doch gewiß nicht zu leugnenden, von der chemischen durchaus verschiedenen, mechanischen Passivität anzunehmen vermag, daß der Standpunkt des Verf. mit dem Tatsachenmaterial nicht vereinbar erscheint[1]). Für die Deutung der Passivitätserscheinungen liegt ja immer die große Schwierigkeit darin, zu entscheiden, welches der primäre Vorgang ist. Es wäre denkbar, daß primär auch beim Aluminium chemische Passivität einträte, ihre Wirkungen aber durchaus überlagert werden durch eine mechanische Passivierung, die hier durch die besonderen Eigenheiten des dabei auf dem Metall sich abscheidenden Aluminiumoxyds das eigentümliche, zur Sperrfähigkeit führende Verhalten dieser Deckschichten veranlaßte.

Wenn also auch die Ausdehnung, die der Verf. für die Gültigkeit seiner Auffassung beansprucht, nicht ganz berechtigt ist, so liegt in ihr doch gewiß ein erster beachtlicher Versuch vor, in weiterer Ausbildung der von Nernst geschaffenen Auffassung der elektrolytischen Vorgänge in umfassender und einheitlicher Weise zum mindesten eine theoretische Umschreibung der seither beobachteten chemischen Polarisationserscheinungen bei der Lösung und Abscheidung der Metalle zu gewinnen. Daß es dem Verf. gelungen ist, diese theoretische Zusammenfassung im wesentlichen zwanglos durchzuführen, ist freilich bisher die einzige, allerdings recht wertvolle Stütze seiner Theorie.

Der Zukunft muß es überlassen bleiben, ob die vom Verf. gemachten Ansätze zur quantitativen Verfolgung seiner Theorie sich zu ihrer weiteren experimentellen Prüfung werden ausgestalten lassen, und ob sich etwa auch auf anderen Erscheinungsgebieten Tatsachen werden finden lassen, welche die Ansichten des Verf. zu stützen vermöchten. Im Anschluß an die Ausbildung der Elektronentheorie der Atome wird hier vielleicht weiteres erwünschtes Licht zu gewinnen sein.

Das Buch des Verf. ist jedenfalls eine wertvolle Bereicherung unserer Fachliteratur; sowohl der auf dem Gebiete der Allotropie Arbeitende als auch besonders der mit den Theorien der Elektrochemie beschäftigte Forscher wird mannigfache Anregungen und Belehrungen hier finden, auch wenn er ebensowenig wie der Referent in alle die zum Teil sehr verwickelten und schwer verständlichen figürlichen Darstellungen des Verf. voll einzudringen vermag. Das Smitssche Buch kann allen Fachgenossen empfohlen werden.

Dresden, September 1921. F. Foerster.

Spreng- und Zündstoffe. Von Prof. Dr. **H. Kast**, Regierungsrat und Mitglied der Chemisch-Technischen Reichsanstalt. Mit 94 Abbildungen. Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1921. Preis geh. 70 Mk., geb. 78 Mk.

Die dankenswerte Aufgabe, eine Ergänzung zu dem im Jahre 1895 erschienenen, heute veralteten Werk von Guttmann: „Die Industrie der Explosivstoffe", zu schreiben, wurde dem Verfasser gestellt und von ihm in glänzender Weise gelöst. Das ganze, äußerst umfangreiche Gebiet konnte unter Berücksichtigung der neuesten Errungenschaften in übersichtlicher, erschöpfender Darstellung auf knappe 500 Seiten zusammengedrängt werden.

Das Werk beginnt mit einem kurzen geschichtlichen Ueberblick über die wesentlichsten Spreng- und Zündstoffgebiete und geht dann im allgemeinen Teil auf die Grundbegriffe, Anforderungen an einen Sprengstoff, Auslösung der Sprengstoffenergie und Begleiterscheinungen der Explosion, wie Explosionsgeschwindigkeit, Stärke der Explosion, Fernwirkung, Explosionsflamme, Explosionsgase und Rückstand ein. Der Hauptteil des Werkes ist der Technologie und

1) Das hat auch die Erörterung dieser Angelegenheit zwischen dem Verf. und Günther-Schulze [Z. f. Elektroch. 27, 293, 523, 579 (1921)] dargetan. (Anm. bei der Korrektur.)



den Eigenschaften der Sprengstoffe gewidmet. Nach einem kurzen allgemeinen Teil und einem Abschnitt über die Rohstoffe folgt die Behandlung des Schwarzpulvers und schwarzpulverähnlicher Sprengmittel, dann der rauchschwachen Schieß- und brisanten Sprengmittel, und zwar werden zunächst die Grundstoffe, Zellulosenitrate und Salpetersäureester von anderen Kohlehydraten, dann Nitrate von Glyzerin und verwandten anderen Alkoholen behandelt; darauf folgen die rauchschwachen Schießmittel, wie Nitrozellulose und Nitroglyzerinpulver, Militär- und Jagdpulver. — Besonders ausführlich behandelt werden die brisanten Sprengmittel, Ammonsalpetersprengstoffe, Chlorat- und Perchloratsprengstoffe, auch andere Sprengstoffe, wie Gemische von aromatischen Nitrokörpern mit Sauerstoffträgern, Aluminiumsprengstoffe, Sprengelsche Sprengstoffe und Flüssigluftsprengstoffe. Das nächste Kapitel behandelt die Zündmittel, und zwar zunächst die sprengtechnischen Anforderungen, dann die Grundstoffe Knallquecksilber, Bleiazid, sowie andere, ähnlich wirkende Explosive, endlich die Sprengkapseln, Zündhütchen und Zündschnüre.

Ein besonderes Kapitel nehmen die Feuerwerksstoffe ein. Nach allgemeinen Ausführungen werden Leuchtstoffe, Knallstoffe, Rauchstoffe, Brandstoffe und Anfeuerungen behandelt. Nach einigen Angaben über die Vernichtung von Sprengstoffen und Gesetzliches folgt ein Kapitel über Unfallverhütung. Am Schluß enthält das Werk noch ein Namen- und Sachregister.

Unterzieht man das vorliegende Werk einer eingehenden Betrachtung, so fällt angenehm auf, daß der Verfasser mit großer Gründlichkeit die neue in- und ausländische Sprengstoffliteratur verfolgte, aber nicht wahllos alle neuen Publikationen und Patente in sein Werk aufnahm, sondern die wichtigsten Neuerungen einer sorgfältigen experimentellen Nachprüfung unterzog. Da Professor Kast als langjähriges Mitglied des Militärversuchsamtes als ein vorzüglicher Experimentator und Theoretiker bekannt ist, so macht die kritische Nachprüfung neuer Gebiete durch einen so berufenen Fachmann das vorliegende Werk besonders wertvoll. Wie notwendig mitunter eine Nachuntersuchung der Eigenschaften neuer Sprengstoffe ist, zeigen beispielsweise die Ergebnisse des Verfassers über die Untersuchungen von Tetranitroanilin (S. 277), die mit den vom Erfinder gerühmten Eigenschaften nicht in Einklang zu bringen sind.

Die Sprengstofftechnik verdankt dem Verfasser ferner eine große Zahl wertvoller Vorschläge und Arbeiten, die während des Krieges von weittragender Bedeutung wurden. Es ist das Verdienst von Kast, im Jahre 1905 die Verwendung von Trinitrotoluol auch für Geschosse größten Kalibers ermöglicht zu haben (S. 9). Der Verfasser hat auch zuerst das Gießen von Trinitrotoluolladungen mit einem sogenannten „verlorenen Kopf" in Anwendung gebracht. Für das nitroglyzerinhaltige Donarit schlug der Verfasser eine nitroglyzerinfreie Sprengstoffmischung, Perdit genannt, vor, die während des Krieges zum Füllen von Wurfminen und Sprengmunition in großem Umfange zur Anwendung gelangte (S. 370). Eine billige gießbare Granatfüllung aus 40 Teilen Ammonnitrat und 60 Teilen Trinitrotoluol, die einen vollwertigen Ersatz des Trinitrotoluols darstellt, ist auf den Vorschlag des Verfassers im Kriege in großem Umfange angewandt worden (S. 376). Ebenso hat der Verfasser einen aluminiumhaltigen Sprengstoff von hervorragenden Eigenschaften, deutsches Ammonal genannt, ausgearbeitet, der im Kriege eine wichtige Rolle spielte (S. 384).

Diese wenige Beispiele geben einen Einblick in die fruchtbare und erfolgreiche Tätigkeit des Verfassers vor und während des Weltkrieges und zeigen, daß Professor Kast an der Entwicklung des Sprengstoffgebietes hervorragend beteiligt ist. Es liegt deshalb auf der Hand, daß der Autor vermöge seiner reichen experimentellen Erfahrungen und gründlichen Literaturkenntnis besonders dazu berufen war, ein solches Werk zu schreiben, das bei allen Fachgenossen lebhaftesten Anklang finden dürfte. O. Matter.

Die Kupfer- und Schwefelerze von Osteuropa. Von **Fritz Behrend.** Quellen und Studien des Osteuropa-Instituts Breslau, 3. Abteilung: Bergbau und Hüttenkunde, Heft 3. 88 Seiten. Verlag von B. G. Teubner, Leipzig und Berlin 1921.

Es wird versucht, die Kupfer- und Schwefelerzvorkommen Osteuropas nach ihrer geologischen Position und ihrer wirtschaftlichen Bedeutung darzustellen, unter besonderer Berücksichtigung der durch den Ausgang des Weltkrieges für Deutschland entstandenen Notwendigkeit, seinen Kupferbedarf im Osten zu decken. Es werden hier unter Osteuropa zusammengefaßt: Finnland, Polen, Serbien, Bulgarien, Rumänien, Griechenland, die europäische Türkei und anhangsweise Sibirien. Der Stoff ist übersichtlich angeordnet. Am Kopf eines jeden regionalen Kapitels findet man die wichtigste Literatur zusammengestellt. Zahlreiche Uebersichtskarten, spezielle Kartenskizzen und geologische Profile erleichtern das Verständnis. Dem neuesten Stand nach Möglichkeit entsprechende statistische Angaben machen das Werk vom wirtschaftlichen Standpunkt aus besonders wertvoll. A. Born.

HOCHSCHUL- UND PERSONALNACHRICHTEN U. A.

Berlin (Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie). Prof. Dr. A. Stock wurde als Nachfolger von Prof. Dr. E. Beckmann und als Kommissar zur Durchführung des Artikels 172 des Friedensvertrages beim Reichswirtschaftsministerium berufen. — (Faserstoffchemie.) Prof. Dr. Reginald Oliver Herzog wurde zum Direktor ernannt. — (Technische Hochschule.) Geh. Reg.-Rat Dr.-Ing. E. Heyn, Neubabelsberg, wurde zum Honorarprofessor ernannt. — Herr Henry Goldmann, Großindustrieller in New York, wurde in Anerkennung seiner Verdienste, die er sich durch Zuwendungen an das Photochemische Laboratorium der Hochschule erworben hat, zum Ehrenbürger der Technischen Hochschule ernannt. — Dr. Franck, Direktor des Zentrallaboratoriums der Bayerischen Stickstoff-Werke, A.-G. (bisher Privatdozent an der Technischen Hochschule Karlsruhe i. B.), Berlin, hat sich für das Lehrfach „Technologie katalytischer Gasreaktionen" umhabilitiert. — Ein Denkmal für Emil Fischer ist auf dem Luisenplatz am 25. November nachmittags enthüllt worden. — Eine von Professor Küppers geschaffene Marmorbüste Kekulés ist seitens der in der „Interessengemeinschaft der deutschen Teerfarbenindustrie" vereinigten Firmen der Deutschen Chemischen Gesellschaft zur Aufstellung im Hofmann-Hause überwiesen worden.

Freiburg (Universität). Der Münchener Extraordinarius Prof. Dr. Freudenberg hat die Leitung der organischen Abteilung des Universitätslaboratoriums als Nachfolger von Professor Skita übernommen. — Dr. Madelung wurde zum a. o. Professor für organische Chemie ernannt.

Genf. Professor Philippe A. Guye wurde die Davy-Medaille für seine Forschungen auf dem Gebiete der physikalischen Chemie verliehen.

Göttingen (Universität). Prof. Dr. A. Kötz hat die Leitung des Technologisch-Chemischen Instituts übernommen. — (Gesellschaft der Wissenschaften.) Geh. Hof-



rat Prof. Dr. Fritz Foerster, Dresden, wurde zum korrespondierenden Mitgliede der Mathematisch-Physikalischen Klasse gewählt.

Hannov.-Münden (Forstliche Hochschule). Dr. K. Fleischer, Frankfurt, ist an die Stelle des ausgeschiedenen Dr. Siebert an das Chemische Institut berufen worden.

Heidelberg. Prof. Dr. L. Königsberger ist gestorben.

Karlsruhe (Technische Hochschule). Benediktinerpater G. R. Kögel, Privatdozent für praktische Photochemie, wurde die Dienstbezeichnung a. o. Professor verliehen.

Leipzig (Universität). Dr. Franz Hein habilitierte sich für Chemie.

Stockholm (Schwedische Akademie der Wissenschaften). Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. W. Nernst, Berlin, wurde der Nobelpreis für Chemie 1920 verliehen.

Stuttgart (Technische Hochschule). Prof. Dr. A. Stock, Berlin, wurde die Würde eines Dr.-Ing. h. c. verliehen.

Die Amtsbezeichnung „außerordentlicher Professor" wurde den Privatdozenten Dr. A. Fodor, Halle a. S., Dr. E. Ott, Münster, und Dr. R. Vogel, Göttingen, verliehen.

U. S. A. Lehigh-Universität. Prof. Dr. Joseph W. Richards ist gestorben

In Wien wurde ein Forschungsinstitut für technische Kolloidchemie gegründet. Diesem Institute, das von Herrn Direktor F. Sekera und Herrn Professor Wo. Pauli als wissenschaftlichem Beirat geleitet wird, obliegt die Aufgabe, die Ergebnisse der Kolloidforschung der Industrie zuzuführen. Es ergeht an alle interessierten Industrien die Einladung, sich mit Fragen, Problemstellungen usw. an das Institut zu wenden.

An die Fachkollegen richtet die Institutsleitung die Bitte, sie durch Ueberlassung von Separatabdrücken zu unterstützen.

Zuschriften an das Sekretariat: Wien III, Fasangasse 28.

Die Deutsche Gesellschaft für Metallkunde (im Verein deutscher Ingenieure), Berlin NW 7, Sommerstraße 4a, erläßt ein Preisausschreiben für Aluminiumlot bzw. für ein Aluminiumlötverfahren. An Preisen sind zusammen 20000 Mk. ausgesetzt. Bedingungen sind von der angegebenen Adresse zu erfahren.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Erster Vorsitzender: Geh. Hofrat Prof. Dr. Dr.-Ing. h. c. F. Foerster, Dresden-A., Hohestraße 46.
Zweiter Vorsitzender: Geh. Hofrat Prof. Dr. Karl Elbs, Gießen, Frankfurter Straße 50.
Schatzmeister: Dr. Max Buchner, Hannover-Kleefeld, Schellingstraße 1.
Geschäftsführer: Prof. Dr. Julius Wagner, Leipzig, Mozartstraße 7; erkrankt. Vertreter: Privatdozent Dr. Fr. Hein, Leipzig, Talstraße 7, II.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäß § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen usw., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 31. Januar einschließlich) zu erheben.

Nr. 1731. Velisek, Dr. Josef, Assistent der Böhmischen Technischen Hochschule in Brünn; durch G. Baborovsky.

„ 1732. Möritz, Reinhold, cand. chem., Halle a. S., Bernhardystraße 41; durch W. Tubandt.

„ 1733. Dietzel, Dr. Richard, München, Karlstraße 29, Laboratorium für angewandte Chemie an der Universität; durch Theodor Paul.

„ 1734. Weil, Franz, Dresden, Institut für wissenschaftliche Photographie der Technischen Hochschule; durch Fritz Goldschmied.

„ 1735. Jenssen, Dr.-Ing. Wilhelm, Berlin-Schöneberg, Meraner Straße 1; durch Josef Reitstötter.

„ 1736. Oßwald, Dr. Philipp, Höchst, Höchster Farbwerke; durch Richard Lorenz.

„ 1737. Ditz, Dr. Hugo, o. ö. Professor für chemische Technologie anorganischer Stoffe an der Deutschen Technischen Hochschule in Prag; durch L. Storch.

„ 1738. Pfannmüller, Dr. Julius, Chemiker der Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Wolfen, Kreis Bitterfeld; durch Arnold Erlenbach.

„ 1739. Jaenicke, Dr. phil. Johannes, Berlin-Lichterfelde, Margaretenstraße 37; durch Hartmut Kallmann.

Nr. 1740. Zisch, Dr. phil. Walter, Assistent am Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem, Faradayweg 4/6; durch Guido Hedrich.

„ 1741. Instituto di Chimica generale della R. Universita di Padova, Padua; durch A. Miolati.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 1779. Andreß, Dr.-Ing. Karl Rudolf, Schwetzingen, Lessingstraße 31.

„ 1780. Bibliothek der Techn. Hochschule Aachen, vertreten durch Regierungsbauführer Karl Walther, Bibliothekar.

„ 1781. Nord, Dr.-Ing. F. F., Berlin-Schmargendorf, Auguste-Viktoria-Straße 63.

„ 1782. Rübelmann, Eugen, Chemiker, Fridingen bei Tuttlingen (Württbg.).

„ 1783. Rumscheidt, Karl, cand. chem., Aachen, Boxgraben 61.

„ 1784. Weigand, Rudolf, stud. chem., Leipzig, Linnéstraße 2, Physikalisch-Chemisches Institut.

„ 1785. Vorländer, Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Daniel, Halle a. S., Robert-Franz-Straße 10a.

„ 1786. Borinski, Werner, stud. phil., Berlin NW 23, Brückenallee 3.

„ 1787. Krings, Walter, cand. chem., Göttingen, Stegemühlenweg 2g.

„ 1788. Grimm, Wilhelm, stud. chem., Leipzig-Reudnitz, Viktoriastraße 6, I.

„ 1789. Siemens-Schuckert-Werke, G. m. b. H., Nürnberger Werk, Nürnberg.

Adressenänderung.

Nr. 1771. Neuburger, Maximilian Camillo, jetzt: Wien VII, Neubaugasse 79.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Prof. Dr. Paul Askenasy, Karlsruhe (Baden). Druck von Wilhelm Knapp Halle a. S.
Verlag „Chemie", Leipzig, Nürnberger Straße 48.



ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE
UND ANGEWANDTE PHYSIKALISCHE CHEMIE.

Z. f. Elektroch. Bd. **28.** 1. Februar 1922. Nr. 3/4 (S. 65—112).

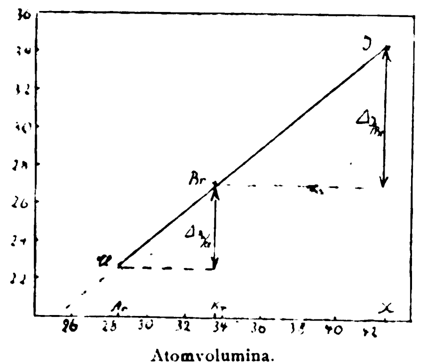
XXVI. Hauptversammlung
der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie, e. V., vom 14.—16. September 1921 in Jena.

Vorträge.

Herr Prof. Dr. Wilhelm Biltz-Hannover:

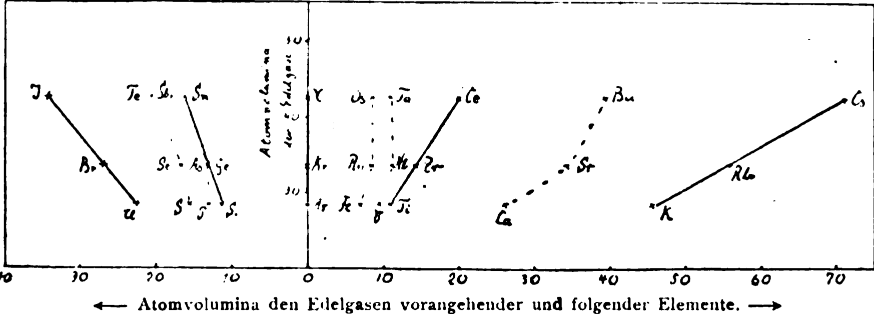
ÜBER EINIGE LINEARBEZIEHUNGEN IM PERIODISCHEN SYSTEME*).

Das periodische System hat sich von jeher als unerschöpfliche Fundgrube für Näherungsregeln bewährt. Im Gegensatze dazu steht der Mangel an streng gültigen Zahlenbeziehungen. Das Moseleysche Gesetz über die Atomkerne regt aufs neue zu einem Versuche an, etwaigen quantitativen Beziehungen zwischen den Eigenschaften der Gesamtatome nachzugehen. Dank der Fortschritte der letzten Zeit in der experimentellen Bestimmung von Konstanten läßt sich nun in der Tat für manche Atomeigenschaften eine solche Beziehung aufstellen, die zwar den Vorteil größter Einfachheit besitzt, die aber nur für eine gewisse Anzahl von Elementen gilt.



Atomvolumina.

Fig. 29.



← Atomvolumina den Edelgasen vorangehender und folgender Elemente. →

Fig. 30.

Als Vergleichselemente werden die Edelgase gewählt; als zu vergleichende Eigenschaften zunächst die Atomvolumina.

1. Trägt man die Atomvolumina der Edelgase Ar, Kr, X auf der Abszissenachse auf und als Ordinaten die Atomvolumina der benachbarten Halogene, so ergibt sich eine Gerade (Fig. 29). Die Gleichung der Geraden:

$$\text{Atomvolumen}_{\text{Halogen}} = a \times \text{Atomvolumen}_{\text{Edelgas}} + b$$

ermöglicht mit den Konstanten a = 0,8015 und b = 0 die Berechnung der Atomvolumina der Halogene aus den Atomräumen der Edelgase mit einer Genauigkeit > 1 %. Eine Linearbeziehung, die für den vorliegenden Fall b = 0 die einfachste Form der Proportionalität annimmt, gilt ferner für die drei schwereren Alkalimetalle und für die beiden Untergruppen aus der Mitte des periodischen Systems: Si, Ge, Sn und Ti, Zr, Ce. Die Atomvolumina dieser Elemente stehen sämtlich in Linearbeziehung zu den Atomräumen der Edelgase. Bei den übrigen Elementen ist dies nicht der Fall. Zu einer übersichtlichen Darstellung (Fig. 30) wurden die Atomräume der betreffenden Edelgase auf einer Ordinatenachse aufgetragen, rechts davon als Abszissen die Atomvolumina der den Edelgasen im Systeme folgenden Elemente und links davon die Atomvolumina der den Edelgasen vorangehenden Elemente. Rechts gruppieren sich also die Metalle, links vorwiegend Elemente nichtmetallischer Eigenart. Es entsteht so eine Schar von Geraden, die nahe gegen einen Punkt gerichtet sind. Die jenen Geraden nicht zugehörenden Elemente füllen mehr oder weniger unregelmäßig die Zwischenräume aus. Die leichteren Elemente, also F, Ne, Na, lassen sich den Geraden ihrer Familie nicht zuordnen. Ausführlicheres über diese Beziehung der Atomvolumina ist bereits an anderer Stelle veröffentlicht worden [1]).

2. Die weitere Prüfung bezog sich auf Siedepunkte. Die Siedepunkte der drei schwereren Halogene stehen mit denen der Edelgase in streng linearem Zusammenhange.

*) Erweiterter Abdruck des auf der Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft zu Jena 1921 gehaltenen Vortrages.

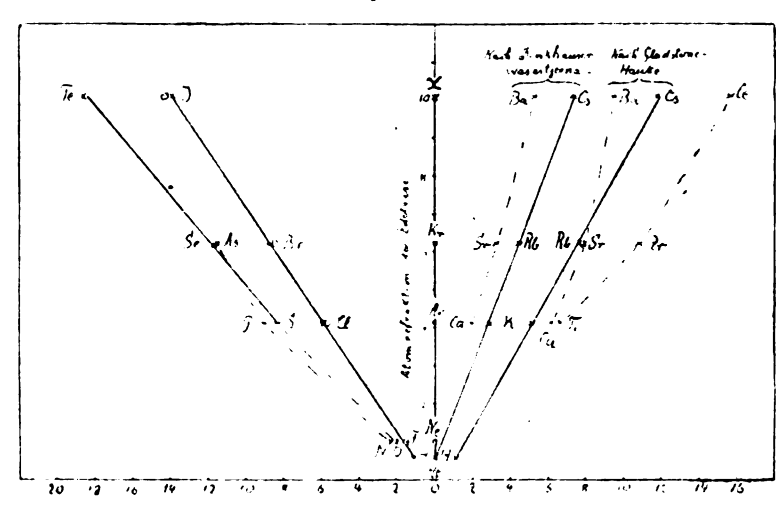
Tabelle 1.

Siedepunkt einiger Halogene[2]), berechnet aus Siedepunkten der Edelgase. p = 760 mm.

$\text{Siedepunkt}_{\text{Halogen}} = 2{,}753 \cdot \text{Siedepunkt}_{\text{Edelgas}} - 1{,}8.$

	T°		T° gef.	T° ber.	Δ %
Ar . . .	87,25	Cl . . .	238,6	238,4	— 0,1
Kr . . .	121,4	Br . . .	331,8	332,4	+ 0,2
X . . .	166,2	J . . .	456,1	455,8	— 0,1

Die Unterschiede betragen nur Zehntelgrade. Das Fluor steht abseits. Im Zusammenhange mit dem Folgenden verdient aber hervorgehoben zu werden, daß sich der Siedepunkt des Wasserstoffs, wenngleich mit viel geringerer Genauigkeit, den Siedepunkten der Halogene anschließt.



← Atomrefraktionen den Edelgasen vorangehender und folgender Elemente. →

Fig. 31.

Tabelle 2.

Siedepunkte einiger Halogene, einschließlich des Wasserstoffs, berechnet aus Siedepunkten der Edelgase. p = 760 mm.

$\text{Siedepunkt}_{\text{Halogen}} = 2{,}705 \cdot \text{Siedepunkt}_{\text{Edelgas}} + 8{,}5.$

	T°		T° gef.	T° ber.	Δ %
He . . .	4,20	H . . .	20,33	19,9	— 2,0
Ar . . .	87,25	Cl . . .	238,6	244,5	+ 2,5
Kr . . .	121,4	Br . . .	331,8	336,9	+ 1,5
X . . .	166,2	J . . .	456,1	458,1	+ 0,4

Vollkommen versagt die Linearbeziehung, wenn man versucht, einen Zusammenhang mit den Siedepunkten der Alkalimetalle aufzufinden. In der Tat muß, wie bereits früher betont, das Sieden eines Metalles als ein Vorgang aufgefaßt werden, der in seinem Wesen vom Sieden eines Nichtmetalles abweicht. Denn bei den Metallen tritt gleichzeitig mit der Verflüchtigung eine Zustandsänderung ein, die sich im Aufhören der metallischen Leitfähigkeit zu erkennen gibt.

3. Siedepunkt und Dichte sind stark von den äußeren Bedingungen abhängig. Selbst wenn man, wie dies geschah, die Dichten der flüssigen Elemente bei entsprechenden Bedingungen, dem Siedepunkte, wählt, kann es zweifelhaft erscheinen, ob Konstanten, die bei so weit entfernten Temperaturen bestimmt wurden, wie sie der Siedepunkt des Wasserstoffs und des Jodes sind, miteinander verglichen werden dürfen. Einen weiteren Erfolg brachte daher die Berechnung von Konstanten, die vom Atomzustande noch unabhängiger sind oder die sich ihrer Natur nach auf übereinstimmende Zustände beziehen. Es sind dies die kritischen Temperaturen, die Atomrefraktionen und die Atomradien in absolutem Maße.

Bei den kritischen Temperaturen muß sich der Vergleich auf die Halogene und die Edelgase beschränken, weil die der sonst in Frage kommenden Elemente nicht genau genug bekannt sind (siehe Tabelle 3).

Die vollkommene Uebereinstimmung von Rechnung und Beobachtung kennzeichnet die physikalische Zugehörigkeit des Wasserstoffs zu den Halogenen mit aller Schärfe. Die soeben erwähnte Ueberlegenheit der kritischen Daten gegenüber den Siedepunkten kommt in der Genauigkeit der Zahlenbeziehung bestens zum Ausdrucke und betont in diesem Fortschritte zugleich den der Linearbeziehung zugrunde liegenden inneren Wert. Das Fluor steht, wie fast stets, außerhalb. Wenngleich hier die Messungen weder des Siedepunktes noch der kritischen Temperatur sehr genau sind, so liegen doch wohl die überhaupt in Frage kommenden Zahlen außerhalb der Gültigkeit der Linearbeziehung.

Tabelle 3.

Kritische Temperaturen einiger Halogene, einschließlich des Wasserstoffs, berechnet aus kritischen Temperaturen der Edelgase.

$\text{Kritische Temperatur}_{\text{Halogen}} = 2{,}648 \cdot \text{kritische Temperatur}_{\text{Edelgas}} + 18{,}1.$

	T_k^0 [1])		T_k^0 gef.[2])	T_k^0 ber.	Δ %
He . . .	5,25	H . . .	32,0	32,0	0
Ar . . .	150,5	Cl . . .	417	417	0
Kr . . .	210,5	Br . . .	575	575	0
X . . .	289,5	J . . .	785	785	0

1) Nach Ramsay, Rudorf, Die Edelgase 1918, S. 41.
2) Der Wasserstoffwert nach Landolt, Börnstein, Roth, S. 448; die übrigen nach van Laar, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie 104, 93 (1918).



Tabelle 4.

Atomrefraktionen R.

a)	He	0,519	Nach Ramsay, Rudorf, Die Edelgase 1918, S. 59. Berechnung nach der sog. n^2-Formel, abgekürzt: $R = \frac{2}{3} \mu - 1 \cdot \frac{A}{\rho}$; μ Brechungsexponent für λ_∞; A Atomgewicht; ρ Gewicht eines Kubikzentimeters Gas.
	Ne	0,995	
	Ar	4,13	
	Kr	6,22	
	X	10,1	
b)	H	1,10	Aus organischen Verbindungen abgeleitet für λ_D [1]) nach Landolt, Börnstein, Roth, 1039. Der Wert für Br stammt von A. Karvonen, Zentralbl. 1919, III, 807.
	Cl	5,97	
	Br	8,748	
	J	13,90	
c)	H	1,04	Aus den von C. Cuthbertson, G. Metcalf, Phil. Trans. 207, 135 (1908), angegebenen Brechungsexponenten der Gase berechnet nach der n^2-Formel, die hier die Form $R = \frac{2(\mu - 1) \cdot 32}{3 \cdot 0{,}001429}$ annimmt, da die Autoren die Brechungsexponenten auf molare Mengen vergaster Stoffe beziehen, unter der für Vergleichszwecke gemachten, schematischen Annahme, alle Elemente seien zweiatomig. Lichtquelle Na-Licht.
	F	1,46	
	Cl	5,73	
	Br	8,40	
	J	14,33	
d)	O	2,015	Nach Cuthbertson und Metcalf [vgl. unter c und Proc. Roy. Soc. 80, 415 (1908)] berechnet, wie bei c.
	S	8,29	
	Se	11,68	
	Te	18,62	
e)	N	2,22	Nach Cuthbertson und Metcalf, vgl. bei d.
	P	9,05	
	As	11,6	
f)	H˙	1,10	Von A. Hauke nach Gladstones Angaben auf die n^2-Formel umgerechnete Werte. Wien. Akad. Ber. 105, IIa, 766 (1896). Die Gladstoneschen Werte für Wasserstoff schwanken. Es wurde daher der von Hauke bevorzugte Wert benutzt.
	K˙	5,05	
	Rb˙	7,66	
	Cs˙	11,75	
g)	H˙	0,00	Nach Jarl A. Wasastjerna, Oeversikt av Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlinger 63, A, Nr. 4 (1920/21). Wasastjerna rechnet nach einer Zusammenstellung von Dinkhauser, Wien. Akad. Ber. 114, IIa, 1064 (1905), indem er die Atomrefraktion des Wasserstoffions Null setzt [2]). Die Zahlen beziehen sich auf n.-Lösungen und die n^2-Formel.
	Na˙	0,74	
	K˙	2,85	
	Rb˙	4,41	
	Cs˙	7,36	
h)	Ca˙˙	6,06	Vgl. unter f.
	Sr˙˙	7,94	
	Ba˙˙	9,47	
i)	Ca˙˙	1,99	Vgl. unter g.
	Sr˙˙	3,22	
	Ba˙˙	5,24	
k)	Ti	6,50	Vgl. unter f.
	Zr	10,81	
	Ce	15,60	

4. Ein reiches, sehr vielseitiges Material steht für die Untersuchung der Atomrefraktionen zu Gebote. Die Versuchsergebnisse sind zunächst in Tabelle 4 zusammengestellt.

Nach Fig. 31, die ebenso wie Fig. 30 gezeichnet ist, gilt die lineare Abhängigkeit der Atomrefraktionen der Elemente von den Atomrefraktionen der Edelgase für die Halogene, die Alkalimetalle und die Schwefelgruppe. Die von den Edelgasen entfernteren Elementenfamilien weichen hier ebenso ab wie in der Atomvolumenzeichnung. Die Einzelheiten ergeben sich aus der Berechnung.

Tabelle 5.

Atomrefraktionen einiger Halogene in organischer Bindung einschließlich des Wasserstoffs, berechnet aus den Atomrefraktionen der Edelgase.

$$R_{Halogen} = 1{,}337 \cdot R_{Edelgas} + 0{,}41.$$

R_∞			R_D gef.	R_D ber.	Δ %
He	0,519	H	1,10	1,104	+ 0,4
Ar	4,13	Cl	5,97	5,93	− 0,7
Kr	6,22	Br	8,748	8,73	− 0,2
X	10,10	J	13,90	13,91	+ 0,1

Die Berechnung läßt keine Abweichungen erkennen, die den Genauigkeitsgrad der Beobachtungen überträfen. Bezeichnend ist, daß die neueste Verbesserung der an sich schon durch ein großes Beobachtungsmaterial gestützten Zahlen seitens Karvonen, der den Wert für Brom 8,865 durch den Wert 8,748 ersetzte, die Uebereinstimmung mit den Edelgasen vervollkommnet. Die Messungen an Gasen (Tabelle 4c; in der Fig. 31 mit Punkt und Kreis bezeichnet) sind wohl nicht so zuverlässig, wenngleich die Linearbeziehung unverkennbar bleibt. Diese Messungsreihe berücksichtigt das Fluor; es ordnet sich, wenn auch nicht vollkommen, ein. Sehr interessant würde es sein, genaue Messungen an organischen Fluoriden vergleichen zu können.

Die Einordnung des Wasserstoffs ist vollkommen und bekräftigt das Ergebnis bei den kritischen Temperaturen. Die physikalische Zugehörigkeit des Wasserstoffs zu den Halogenen steht wohl außer Zweifel.

Es fragt sich, ob die Abweichungen in Tabelle 6 aus Messungsfehlern stammen, oder ob sie bereits grundsätzlicher Art sind. Das erste Glied der Familie, Sauerstoff, weicht ganz systematisch ab.

1) Die Atomrefraktionen der Halogene in organischer Bindung sind für verschiedenes Licht nahe proportional und weichen von der Proportionalität in gleichem Sinne ab wie die Atomrefraktionen der Edelgase. Es ist also hier gestattet, diese Atomrefraktionen auch dann zu vergleichen, wenn sie sich auf Licht verschiedener Wellenlänge beziehen.

2) Die Gladstone-Haukeschen Zahlen tragen den Charakter des Vorläufigen. Die ersten zuverlässigen Werte über die fraglichen Ionenrefraktionen verdankt man zweifellos Wasastjerna. Er berechnete sie additiv unter der von ihm begründeten These, daß auch die „undissoziierten" Moleküle polarisiert sind. Die Berechtigung, die Ionenrefraktion des Wasserstoffs gleich Null zu setzen, wird an derselben Stelle (vgl. auch Acta Societatis Scientiarum Fennicae 50, Nr. 2, 1920) gezeigt, u. a. mit der ohne weiteres einleuchtenden Begründung, daß das Wasserstoffion als elektronenfreie Elementarmasse positiver Elektrizität ein gegenüber anderen Ionen zu vernachlässigendes Volumen besitzt.

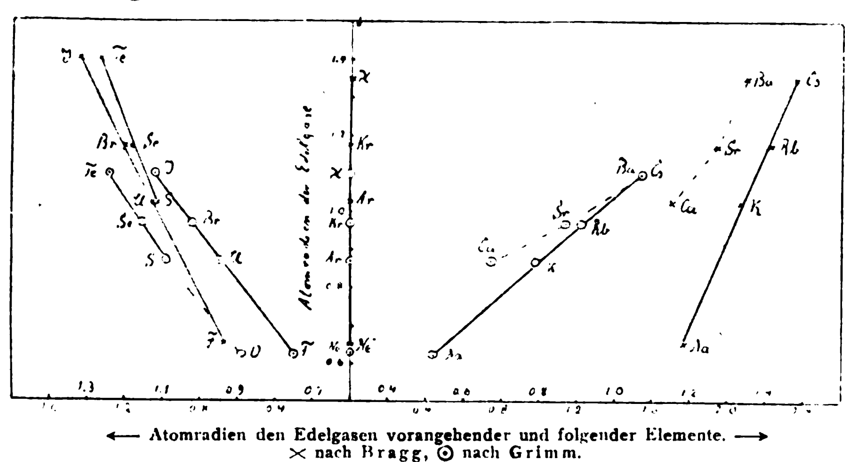
Tabelle 6.

Atomrefraktionen der Schwefelgruppe (Gase), berechnet aus Atomrefraktionen der Edelgase.

$R_{S\text{-}Gruppe} = 1{,}713 \cdot R_{Edelgas} + 1{,}15.$

R_∞				R_D gef.	R_D ber.	Δ %
Ar . . .	4,13	S . . .		8,29	8,22	— 1
Kr . . .	6,22	Se . . .		11,68	11,80	+ 1
X . . .	10,10	Te . . .		18,62	18,45	— 1,8

Die Uebereinstimmung in Tabelle 7 ist bei den neuen, zweifellos zuverlässigeren Werten nach Wasastjerna besser als bei den älteren. Charakteristischerweise ordnet sich der Wasserstoff als Ion hier den Alkalimetallen zu, und zwar sowohl, wenn man die Gladstone-Haukeschen Zahlen zugrunde legt, wo der numerische Betrag der Refraktion gleich dem Refraktionswert des Wasserstoffs in organischer Bindung wird, als nach Dinkhauser-Wasastjerna. Der Wasserstoff stellt sich hier an den Platz, an dem man das Lithium erwartet. Nach der Gladstone-Haukeschen Zahl ist dieses Element dort ebensowenig unterzubringen, wie das Natrium neben dem Neon. Nach der von Wasastjerna begründeten Berechnungsweise weicht das Lithium ganz geringfügig von dem Nullwerte des Wasserstoffs ab, so daß eine Entscheidung nicht zu treffen ist. Daß der Wasserstoff als Ion in seinem Refraktionsvermögen sich den Alkalimetallen zugesellt, wie als Atom den Halogenen, deckt sich indessen so durchaus mit der rein chemischen Erfahrung, daß jene doppelte Zuordnung wohl physikalisch berechtigt erscheint.



← Atomradien den Edelgasen vorangehender und folgender Elemente. →
× nach Bragg, ⊙ nach Grimm.

Fig. 32.

Tabelle 7.

Atomrefraktionen der Alkalimetalle, einschließlich des Wasserstoffs (Ionen), berechnet aus Atomrefraktionen der Edelgase.

a) Nach Gladstone-Hauke.

$R_{Alkalimetall} = 1{,}13 \cdot R_{Edelgas} + 0{,}51.$

R_∞				R_D gef.	R_D ber.	Δ %
He . . .	0,519	H . . .		1,10	1,097	— 0,3
Ar . . .	4,13	K . . .		5,05	5,18	+ 2
Kr . . .	6,22	Rb . .		7,66	7,54	— 1,5
X . . .	10,10	Cs . . .		11,75	11,92	+ 1,5

b) Nach Dinkhauser-Wasastjerna.

$R_{Alkalimetall} = 0{,}765 \cdot R_{Edelgas} - 0{,}36.$

R_∞				R_D gef.	R_D ber.	Δ %
He . . .	0,519	H . . .		0,00	0,04	—
Ar . . .	4,13	K . . .		2,85	2,80	— 1,5
Kr . . .	6,22	Rb . .		4,41	4,40	— 0,2
X . . .	10,10	Cs . . .		7,36	7,37	+ 0,1

Historisch ist zu bemerken, daß bereits Cuthbertson[3]) eine Zahlenregelmäßigkeit zwischen den Refraktionen vergaster Elemente aufdeckte. Innerhalb einer Elementenfamilie ließ sich das Brechungsvermögen annähernd als Produkt einer für die Familie charakteristischen Konstanten und der Werte 0,5, 1, 4, 6, 10 darstellen. Wasastjerna erweiterte ganz neuerdings die Regel von Cuthbertson, indem er unabhängig[4]) von meinen einschlägigen Untersuchungen die an Gasen gemachten Erfahrungen auf die Ionen der Alkalimetalle übertrug. Ein Fortschritt gegenüber Cuthbertson scheint mir einmal in der Strenge der Linearbeziehung zu liegen; sie sondert tatsächlich stimmende Fälle von den systematisch abweichenden. Ferner in der Unabhängigkeit von der Herleitung der Refraktionszahl, wodurch der Ersatz der Brechungsexponenten gasförmiger Halogene durch die genaueren, an organischen Verbindungen gewonnenen Zahlen möglich wurde, sowie die auch durch Wasastjerna bewirkte Einbeziehung der Alkalimetalle. Drittens in der Zuordnung des Wasserstoffs und endlich in der Uebereinstimmung der Beziehung zwischen der Refraktion und dem Atomvolumen.

5. Die bisher verglichenen Konstanten sind in letzter Linie Raumkonstanten. Für die ursächlichsten Raumkonstanten, die Atomradien, liegen nur Schätzungswerte vor. In Fig. 32 sind die nach Schätzungen von Bragg[5]) einerseits, Grimm[6]) andererseits, ermittelten Atomradien in Linearbeziehung gesetzt. Die beiderseitigen Werte weichen stark voneinander ab. Das Ergebnis ist aber mit beiden das gleiche. Die Atomradien der Halogene und der Alkalimetalle stehen in linearer Abhängigkeit von den Atomradien der Edelgase. In der Schwefelgruppe ist diese Beziehung wohl noch hinreichend, aber bei den übrigen zur Verfügung stehenden Elementen, z. B. bei den Erdalkali-

metallen, ist sie nicht erfüllt. Als Besonderheit ist zu vermerken, daß Fluor und Natrium sich einordnen. Zur numerischen Prüfung sind in Tabelle 8 die Zahlen von Grimm gewählt.

Tabelle 8.

Aus den Atomradien (Angströmeinheiten) der Edelgase berechnet:

a) Atomradien der Halogene.

$r_{Halogen} = 0{,}78 \cdot r_{Edelgas} + 0{,}26.$

	r		r gef.	r ber.	Δ %
Ne . . .	0,63	F . . .	0,75	0,75	0
Ar . . .	0,87	Cl . . .	0,95	0,94	—1
Kr . . .	0,97	Br . . .	1,02	1,02	0
X . . .	1,10	J . . .	1,12	1,12	0

b) Atomradien aus der S-Gruppe.

$r_{S\text{-}Gruppe} = 0{,}645 \cdot r_{Edelgas} + 0{,}53.$

Ar . . .	0,87	S . . .	1,09	1,09	0
Kr . . .	0,97	Se . . .	1,15	1,15	0
X . . .	1,10	Te . . .	1,24	1,24	0

c) Atomradien der Alkalimetalle.

$r_{Alkalimetall} = 1{,}18 \cdot r_{Edelgas} - 0{,}23.$

Ne . . .	0,63	Na . . .	0,52	0,51	—2
Ar . . .	0,87	K . . .	0,79	0,80	+1
Kr . . .	0,97	Rb . . .	0,91	0,91	0
X . . .	1,10	Cs . . .	1,07	1,07	0

6. Demnach läßt sich der folgende Satz aufstellen: Aus den räumlichen Konstanten der Edelgase lassen sich die den Edelgasen benachbarter oder ähnlicher Elemente linear berechnen. Dieser Satz betrifft insofern einen Grenzfall, als er die besagte Nachbarschaft oder Aehnlichkeit zur Voraussetzung hat.

7. Als Folgerungen ergeben sich zwei: Erstens erklärt die Linearbeziehung zwischen Atomeigenschaften die Linearbeziehung zwischen Moleküleigenschaften. Schon früher[7]) wurde an über 100 Beispielen gezeigt, daß die Molekularvolumina der Halogenverbindungen in gegenseitiger linearer Abhängigkeit stehen. Am vollendetsten läßt sich dies innerhalb der am besten untersuchten Reihe der Alkalimetallhalogenide erläutern. Der hier bereits von Fajans und Grimm[8]) geführte Nachweis bildete den Ausgangspunkt für meine späteren Verallgemeinerungen, der sich gewiß noch andere anschließen werden[9]).

Der bisherige Vergleich bezog sich auf die gleichen Eigenschaften verschiedener Elemente. Man kann nun auch verschiedene Eigenschaften derselben Elementenreihe in Linearbeziehung setzen. F. A. Henglein[10]) hat dies für mehrere Beispiele durchgeführt. Zu einer algebraisch noch schärferen Prüfung kommt man, wenn man beispielsweise (vgl. Fig. 29) den Zuwachs, den die Bromkonstante gegenüber der Chlorkonstanten erfährt, als Einheit wählt und den Zuwachs der Jodkonstanten gegenüber der Bromkonstanten als Multiplum dieser Einheit ausdrückt, d. h. den Quotienten $\frac{\Delta_{J\,Br}}{\Delta_{Br\,Cl}}$ bildet. Diese Quotienten, die die Horizontalreihen 3, 4 und 5 des periodischen Systems miteinander verbinden, müssen, sofern strenge Linearbeziehung besteht, konstant sein. Man könnte sie als „Periodenkonstante" bezeichnen. Wie weit Konstanz vorhanden ist, zeigt Tabelle 9.

Tabelle 9.

Periodenkonstanten für die Horizontalreihen 3, 4 und 5.

a) Molekularvolumen der Halogenverbindungen (Mittel aus 22 Werten)	1,70
Atomvolumen der Halogene beim Siedepunkt (Nach Henglein)	1,74
Atomvolumen der Halogene für T = 0 . . (Zeitschr. f. anorg. Chemie 115, 249)	1,66
Atomvolumen der Halogene in organischer Bindung . . . . (Zeitschr. f. anorg. Chemie 115, 249)	1,71
Atomvolumen der Edelgase	1,75
b) Atomrefraktion der Halogene in organischer Bindung	1,86
Atomrefraktion der Edelgase	1,86
„ „ Alkalimetalle . . . . . (Nach Wasastjerna)	1,89
c) Siedepunkt der Halogene	1,33
„ „ Edelgase	1,31
„ „ organischen Halogenverbindungen . . . . (Vgl. Zeitschr. f. anorg. Chemie 117, 88, Anm.)	1,28
Kritische Temperatur der Halogene	1,33
„ „ „ Edelgase	1,32
Atomradien der Edelgase (nach Grimm) . .	1,30
„ „ Halogene „ „ . .	1,43
„ „ Alkalimetalle (nach Grimm)	1,33
„ „ S-Gruppe „ „ . .	1,50

Die Prüfung stellt große Anforderungen an die Unterlagen, da sie Differenzen verwendet. Für die Temperaturkonstanten und die Atomradien ergeben sich unter c ziemlich gleiche Quotienten. In der Tat kann man also hier verschiedene Eigenschaften ein und derselben Elementenreihe in lineare Beziehung setzen. In anderen Fällen sind Abweichungen zweifellos. Immerhin ist auffällig, daß der Schritt von Horizontalreihe 4 zu Horizontalreihe 5 das 1,3 bis 1,8 fache des Schrittes von Horizontalreihe 3 zu Horizontalreihe 4 beträgt. Der Schritt von Reihe 2 zu Reihe 3 ist größer, ganz in Uebereinstimmung mit der rein chemischen Erfahrung, wonach der Abstand von Fluor zu Chlor und der von Natrium zu Kalium größer ist als der von Chlor zu Brom und von Kalium zu Rubidium. Die Periodenkonstanten ergeben sich, wenn wiederum der Schritt von der dritten zur vierten Horizontalreihe als Einheit gewählt wird, wie folgt:

Tabelle 10.

Molekularvolumina der Alkalihalogenide:

$$\frac{\Delta_{F/Cl}}{\Delta_{Cl/Br}} : 2{,}36.$$

Atomradien der Alkalimetalle:

$$\frac{\Delta_{Na/K}}{\Delta_{K/Rb}} : 2{,}35.$$

Aus den vorstehenden Erfahrungssätzen ergibt sich aufs neue die nahe Wesensverwandtschaft im Atombaue der Halogene und der Alkalimetalle zum Atombaue der Edelgase; sie schwindet in dem Maße, in dem man sich im periodischen Systeme von den Edelgasen entfernt, tritt aber, soweit die bisherige Erfahrung schließen läßt, noch einmal in der symmetrisch zur Edelgasgruppe gelegenen Mittelgruppe des Systems zutage.

Hannover, Technische Hochschule. Institut für anorganische Chemie.

1) W. Biltz, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie 117, 84 (1921). — 2) Dem Vergleiche, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie 117, 88 (1921), waren etwas andere Zahlenwerte zugrunde gelegt. Die Uebereinstimmung mit der Berechnung war auch dort sehr genau. In Tabelle 1 sind die von van Laar, Zeitschr. f. anorg. und allgem. Chemie 104, 109 (1918), kritisch gesichteten Werte benutzt. — 3) Vgl. bei O. Herzog, Konstitution und Eigenschaften; 1914, bei Steinkopff, S. 254. — 4) Das Referat im Zentralblatt 1921, III, 759, erschien gleichzeitig mit meinem Vortrage in Jena, die Arbeit selbst entsprechend früher, aber leider an einer mir so schwer zugänglichen Stelle, daß ich sie erst jetzt berücksichtigen kann. — 5) W. L. Bragg, Chem. Zentralbl. 1920, III, 806. — 6) Die erst Ende August 1921, Zeitschr. f. physik. Chemie 98, 372 (1921), veröffentlichten Werte von Grimm konnten im Vortrage noch nicht berücksichtigt werden. — 7) W. Biltz, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie 115, 241 (1921). — 8) K. Fajans u. H. Grimm, Zeitschr. f. Physik 2, 299 (1920). — 9) Inzwischen erschien eine diesbezügliche Abhandlung von Fr. A. Henglein, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie 120, 77 (1921), in der allerdings auf meine Veröffentlichung, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie 117, 84 (1921) kein Bezug genommen ist. — 10) Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie 118, 165 (1921).

Herr Prof. Dr. O. Warburg-Berlin-Dahlem:

ÜBER OBERFLÄCHENREAKTIONEN IN LEBENDEN ZELLEN.

Biologische Probleme führen vielfach auf Probleme der Kapillarchemie. Ich möchte mir erlauben, Ihnen dies zu zeigen, indem ich zwei Lebensvorgänge bespreche, die Zellatmung und die Kohlensäureassimilation.

I.

Verbrennt in einer lebenden Zelle Eiweiß, so verschwinden Aminosäuren und molekularer Sauerstoff, es entstehen Kohlensäure, Wasser, Ammoniak und Schwefelsäure. Außerhalb der Zelle, in Wasser gelöst, sind Aminosäuren gegenüber Luftsauerstoff beständig. Wir müssen uns also fragen, welche Umstände die Reaktionsfähigkeit der in der Atmung verschwindenden Stoffe bedingen.

Wird in einer bestrahlten grünen Zelle Kohlensäure reduziert, so verschwinden Kohlensäure und die bei der Bestrahlung aktivierten Farbstoffe, beispielsweise Chlorophyll $+ h\nu$, es entstehen Kohlehydrat und Sauerstoff unter Rückbildung von inaktivem Chlorophyll. Außerhalb der Zelle, in wässeriger Lösung, ist Kohlensäure gegenüber bestrahltem Chlorophyll beständig. Auch hier müssen wir uns fragen, welche Umstände die Reaktionsfähigkeit der in dem Assimilationsprozeß verschwindenden Stoffe bedingen.

Weil die Affinität eines Vorganges unabhängig von dem Weg ist, auf dem er sich abspielt, wird in beiden Fällen nicht die Affinität, sondern die Geschwindigkeit der Vorgänge durch die lebende Zelle geändert. Diese Geschwindigkeit ist außerhalb der Zelle unendlich klein; worauf ihre beträchtliche Größe innerhalb der Zelle beruht, soll im folgenden näher untersucht werden.

II.

Die physikalisch-chemischen Tatsachen, die uns als Grundlage dienen, sind größtenteils von Herrn Freundlich schon erwähnt worden: Die Adsorption aus Lösungen, die Aenderung der Adsorptionskonstanten innerhalb einer homologen Reihe nach der Traubeschen Regel, die gegenseitige Verdrängung bei der Adsorption von mehr als einem Stoff. Dazu kommt als für uns besonders wichtig dasjenige, was über Reaktionsgeschwindigkeit an Oberflächen bekannt ist, Erscheinungen, die zuerst systematisch an der Knallgasreaktion untersucht worden sind.

Ganz allgemein erhöhen feste Körper — wie Glas, Porzellan, Kohle — die Geschwindigkeit, mit der sich Wasserstoff und Sauerstoff vereinigen. Die an festen Wänden adsorbierten Gasmoleküle sind also reaktionsfähiger als die freibeweglichen Moleküle im Gasraum.

Feste Körper verlieren die Fähigkeit, Knallgas zur Verbindung zu bringen, unter dem Einfluß gewisser, chemisch weniger reaktionsfähiger Körper. Aether, einem an Oberflächen reagierenden Knallgas zugesetzt, bringt die Reaktion zum Stillstand, obwohl hier der Aether weder mit Wasserstoff noch mit Sauerstoff reagiert. Faraday, der den Versuch beschrieb, nimmt an, daß der Aether die reagierenden Gase von der Oberfläche der festen Körper verdrängt, in diesem Fall wie in anderen Fällen eine anschauliche Erklärung für die Wirkung chemisch indifferenter Stoffe auf Reaktionsgeschwindigkeiten.



III.

Wie die Knallgasreaktion durch Aether, so werden Zellatmung und Kohlensäureassimilation durch eine Reihe chemisch indifferenter Stoffe, die Narkotika, gehemmt.

Zu den Narkotika gehören Alkohole, Aether, Ketone und viele andere Kohlenstoffverbindungen. Sie dringen leicht in lebende Zellen ein und werden hier von den festen Zellbestandteilen adsorbiert, wobei sich wohldefinierte Adsorptionsgleichgewichte einstellen. Narkotika können leicht aus lebenden Zellen wieder entfernt werden, Atmung und Assimilation steigen dann — nach nicht allzu langer Einwirkung — wieder auf ihre normale Geschwindigkeit.

Bringen wir lebende Zellen in verschieden konzentrierte Lösungen verschiedener Narkotika und notieren die Konzentrationen, bei denen eine bestimmte Wirkung auftritt, so erhalten wir eine Skala unter sich vergleichbarer Konzentrationen. Die reziproken Werte dieser Konzentrationen nennen wir „Wirkungsstärken". Je kleiner die wirksame Konzentration eines Narkotikums, um so größer ist seine Wirkungsstärke.

Wir wollen nunmehr einige Tabellen der nach diesem Verfahren gemessenen Wirkungsstärken betrachten.

Tabelle 1.

Substanz	Atmungshemmung um 50 % durch Mole pro Liter	Substanz	Atmungshemmung um 50 % durch Mole pro Liter
Methylalkohol	5,0	Aceton	0,9
Aethylalkohol	1,6	Methylpropylketon	0,17
Propylalkohol	0,8	Methylphenylketon	0,014
Butylalkohol	0,15		
Amylalkohol	0,045	Acetonitril	0,85
		Propionitril	0,36
Methylurethan	13	Valeronitril	0,06
Aethylurethan	0,33		
Propylurethan	0,13	Dimethylharnstoff	1,4
Butylurethan	0,043	Diäthylharnstoff	0,52
Phenylurethan	0,003	Phenylharnstoff	0,018

In Tabelle 1 sehen wir eine an atmenden roten Vogelblutzellen aufgenommene Versuchsreihe vor uns; es sei bemerkt, daß wir ganz analoge Resultate erhalten, wenn wir als Versuchsobjekte irgendwelche andere tierische oder pflanzliche Zellen benutzen, beispielsweise Bakterien oder Ganglienzellen höherer Tiere. In der ersten Spalte stehen die Narkotika verzeichnet, von denen verschieden konzentrierte Lösungen hergestellt wurden. In diese wurden die Blutzellen hineingebracht. Nachdem Verteilungsgleichgewicht eingetreten war, wurde festgestellt, welche Konzentrationen die normale Atmungsgröße gerade auf die Hälfte herabsetzten. Diese Konzentrationswerte sind in der zweiten Spalte eingetragen. Wir müssen also, um die Atmung um 50 % zu hemmen, in der die Zellen umspülenden Flüssigkeit von Methylalkohol 5 Mole pro Liter auflösen, von Aethylalkohol 1,6 Mole, von Propylalkohol 0,8 Mole, von Butylalkohol 0,15 Mole, von Amylalkohol 0,045 Mole; in der Urethanreihe: von Methylurethan 13 Mole, von Aethylurethan 0,33 Mole usw. Im ganzen lehrt ein Blick auf die Tabelle, daß die Wirkungsstärken beim Aufstieg in einer homologen Reihe von Glied zu Glied sehr erheblich wachsen. Anfangs- und Endglieder der Reihe unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Wirksamkeit um das Hundert- bis Tausendfache.

Tabelle 2.

Substanz	C (Millimole pro Liter)
Methylurethan	400
Aethylurethan	220
Propylurethan	50
Butylurethan (iso)	17
Amylurethan (iso)	12
Phenylurethan	0,5

In Tabelle 2 sehen wir eine an assimilierenden grünen Algen aufgenommene Versuchsreihe vor uns. In der ersten Spalte sind die Narkotika verzeichnet, in deren Lösungen die grünen Algen mit einer bestimmten, immer gleichen Intensität bestrahlt und in denen die photochemische Wirkung gemessen wurde. In der zweiten Spalte stehen die Konzentrationen, bei denen die photochemische Wirkung gerade auf die Hälfte der Normalwirkung herabgesetzt war. Wir müssen also, um die photochemische Wirkung um 50 % zu verkleinern, in der die Zellen umspülenden Flüssigkeit von Methylurethan 400 Millimole pro Liter auflösen, von Aethylurethan 220 Millimole, von Phenylurethan 0,5 Millimole. Die Wirkungsstärken wachsen wiederum beim Aufstieg in der homologen Reihe von Glied zu Glied sehr erheblich an; der Unterschied zwischen Anfangs- und Endglied beträgt hier das 800fache.

Suchen wir nach Eigenschaften der Narkotika, die sich wie die Wirkungsstärken beim Aufstieg in einer homologen Reihe ändern, so fällt der durchaus ähnliche Gang der Adsorptionskonstanten auf. Auch die Adsorptionskonstanten wachsen, wie wir aus dem Vortrag von Herrn Freundlich wissen, beim Aufstieg in einer homologen Reihe von Glied zu Glied sehr erheblich an. Dieselbe Regel gilt für die Adsorption durch lebende Zellen. Messen wir die Adsorption der Narkotika am lebenden Objekt, so findet sich ganz allgemein, daß ein Narkotikum um so stärker adsorbiert wird, je wirksamer es ist. Es besteht also ein Parallelismus zwischen Wirkungsstärken und Adsorptionskonstanten der Narkotika.

Dieser Parallelismus wird verständlich, wenn wir annehmen, daß die Hemmung der Atmung und Assimilation in derselben Weise zustande kommt, wie die Hemmung des an Oberflächen reagierenden Knallgases durch Aether, wenn wir also beide Lebensvorgänge als Oberflächenreaktionen auffassen. Es fragt sich, ob wir diese Auffassung näher begründen können.

IV.

Bringt man rote Vogelblutzellen in eine Kältemischung, so zerreißen beim Gefrieren die feinen, die Strukturteile umhüllenden Membranen und man erhält beim Auftauen eine Flüssigkeit, in der die festen Zellbestandteile frei schweben. Der Versuch läßt sich so anordnen, daß die Atmung nach dem Auftauen für einige Stunden unverändert bleibt.

Zentrifugiert man nach dem Auftauen, so erhält man zwei Schichten: eine obere klare, von den festen Zellbestandteilen befreite, und eine tiefere, trübe, die festen Zellbestandteile enthaltende. Mißt man in den so getrennten Schichten die Atmung, so findet sich, daß nur die tiefere Schicht atmet. Die gesamte Atmung ist also an die festen Zellbestandteile gebunden.

Der Versuch stimmt gut zu unserer Auffassung. Den festen Katalysatoren der Knallgasreaktion würden in der lebenden Zelle die festen Zellbestandteile entsprechen.

V.

Ein zweiter Versuch ist ein Modellversuch. Auf Grund der Auffassung, daß die Atmung eine Reaktion an Oberflächen ist, versuchen wir, den Lebensvorgang an einem unbelebten Modell nachzuahmen, eine Arbeitsmethode, die bekanntlich Bredig bei seinen Fermentstudien mit großem Erfolg anwandte. Als Substrat benutzen wir Aminosäuren und Sauerstoff von Atmosphärendruck, an Stelle lebender Zellen Kohle.

Gibt man zu einer wässerigen Cystinlösung Blutkohle — Cystin ist die schwefelhaltige Aminosäure des Eiweißmoleküls — und leitet bei Zimmertemperatur Luft durch die Kohlesuspension, so verschwindet die Aminosäure unter Sauerstoffaufnahme, während Kohlensäure, Ammoniak und Schwefelsäure als Endprodukte der Oxydation auftreten, d. h., die Endprodukte der Eiweißverbrennung in lebenden Zellen. Aehnlich verbrennen an Kohle andere Aminosäuren, beispielsweise Leucin und Tyrosin.

Die Geschwindigkeit dieser Oberflächenoxydation ist eine beträchtliche. Kohle mit einer $^1/_{500}$ n. Cystinlösung im Adsorptionsgleichgewicht verbraucht in einer bestimmten Zeit ebensoviel Sauerstoff wie die gleiche Gewichtsmenge eines stark atmenden lebenden Gewebes.

Aminosäuren gehören zu den beständigsten Körpern der organischen Chemie und reagieren, in Wasser gelöst, selbst im Laufe von Jahren nicht merklich mit Luftsauerstoff. Wir kennen ferner keinen Stoff, der imstande wäre, innerhalb einer Lösung die Reaktion zwischen Aminosäuren und molekularem Sauerstoff zu katalysieren. Andererseits zeigt unser Versuch, daß Aminosäuren durch Adsorption an Kohle in ähnlichem Maß gegenüber Sauerstoff unbeständig werden, wie in der lebenden Zelle. Die Oxydation der Aminosäuren an Kohle entspricht also der Eiweißverbrennung in lebenden Zellen, sowohl hinsichtlich ihrer Geschwindigkeit, als auch hinsichtlich der Ausgangs- und Endprodukte. Sie ist ein sehr ähnliches Modell der Zellatmung.

Die Aehnlichkeit wird noch augenscheinlicher, wenn wir die Wirkung der Narkotika auf das Modell betrachten Wie der Sauerstoffverbrauch lebender Zellen, so wird nämlich der Sauerstoffverbrauch des Modells durch Narkotika zum Stillstand gebracht. Bestimmen wir hier, nach dem für lebende Zellen beschriebenen Verfahren, die Wirkungsstärken verschiedener Narkotika, so erhalten wir folgendes Bild (Tabelle 3).

Tabelle 3.

Hemmung der Cystinoxydation.

Substanz	c
Dimethylharnstoff (asym.)	0,03
Diäthylharnstoff (sym.)	0,002
Phenylharnstoff	0,0002
Acetamid	0,2
Valeramid	0,003
Aceton	0,07
Methylphenylketon	<0,0004
Aethylalkohol	0,32
Amylalkohol	0,0015
Acetonitril	0,2
Valeronitril	0,0021

Von fünf homologen Reihen sind in der Tabelle je ein Anfangsglied niedriger Adsorptionskonstante und ein Endglied hoher Adsorptionskonstante verzeichnet. Wie man sieht, ist die Wirkungsstärke des Endgliedes in jedem Fall größer als die Wirkungsstärke des Anfangsgliedes, und zwar übertreffen die Endglieder die Anfangsglieder um das 100- bis 200fache an Wirksamkeit. In ähnlichem Maße unterscheiden sich die am lebenden Objekt gemessenen Wirkungsstärken.

Wir können also die Wirkung der Narkotika auf Lebensvorgänge — qualitativ und bis zu einem gewissen Grade auch quantitativ — an unserem Modell nachahmen. Darin und in den schon erwähnten Uebereinstimmungen zwischen Modell und lebendem Objekt sehen wir eine Bestätigung der Annahme, daß Atmung und Assimilation Reaktionen an Oberflächen sind.



VI.

Zur näheren Analyse der Narkotikawirkung benutzen wir nunmehr an Stelle lebender Zellen das Modell. Wir haben hierbei den Vorteil, daß wir die Adsorption in jedem Fall messen und die Verhältnisse an den Oberflächen so besser übersehen können als beim Studium lebender Objekte.

Lassen wir Aminosäuren zunächst aus reiner wässeriger Lösung an Kohle adsorbieren und fügen dann steigende Mengen eines Narkotikums hinzu, so erscheinen steigende Mengen der vorher adsorbierten Aminosäure in der Lösung, bis schließlich die Kohleoberfläche frei von Aminosäure ist. Narkotika verdrängen also adsorbierte Aminosäuren von Kohle.

Bestimmen wir gleichzeitig mit der Verdrängung die Sauerstoffaufnahme, so finden wir eine quantitative Uebereinstimmung zwischen Verdrängungsgrad und Hemmung der Sauerstoffaufnahme. Narkotikumkonzentrationen, die nicht merklich verdrängen, bewirken keine merkliche Hemmung der Oxydation. Ist die Hälfte der Aminosäure von der Kohle verdrängt, so ist auch die Oxydationsgeschwindigkeit, im Vergleich zur narkotikumfreien Kontrolle, auf die Hälfte gesunken.

Dieses einfache Ergebnis hat zur Voraussetzung, daß Narkotika ihrerseits an der Kohleoberfläche relativ beständig sind. In der Tat verbrennen die Narkotika unserer Tabelle, an Kohle adsorbiert, 10000- bis 100000mal so langsam als die Aminosäure Cystin. Die Wirkung der Narkotika beruht also erstens auf Verdrängung, zweitens auf der Tatsache, daß sie in der Adsorptionsschicht beständiger sind als der verdrängte Stoff.

Es sei bemerkt, daß die Beständigkeit eines Stoffes in wässeriger Lösung kein Maßstab ist für seine Beständigkeit in der Adsorptionsschicht. So können wir — was zunächst paradox erscheint — den Sauerstoffverbrauch lebender Zellen durch das in wässeriger Lösung leicht oxydable Pyrogallol hemmen.

VII.

Weil die Wirkung der Narkotika auf Verdrängung von Oberflächen beruht, so besteht eine Beziehung zwischen Wirkungsstärken und Adsorptionskonstanten der Narkotika. Wir wollen versuchen, diese Beziehung quantitativ zu fassen, und gehen dabei aus von der Annahme, daß die Adsorptionsschichten einfache Lagen von Molekülen sind. Wir denken uns also sowohl die reagierenden Stoffe, als auch die verdrängenden Narkotika in einfach-molekularer Schicht an der Kohleoberfläche ausgebreitet.

Offenbar ist dann der Verdrängungsgrad bestimmt durch die Fläche F, die ein Narkotikum an der Kohle bedeckt, eine Größe, die wir leicht berechnen können. Die von einem Molekül bedeckte Fläche ist gleich der Wand des Würfels, den das kugelförmig gedachte Molekül erfüllt, die von x Molekülen bedeckte Fläche ist x mal so groß. Bezeichnen wir noch mit V_M das Molekularvolumen, das wir nach Lorenz-Lorentz gleich der Molekularrefraktion setzen, so erhalten wir

$$F = k\,x\,(V_M)^{2/3}.$$

Für gleiche Verdrängung durch beliebige Narkotika soll F immer denselben Wert besitzen, die Bedingung gleicher Wirkung lautet also

$$x \cdot (V_M)^{2/3} = K \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Diese Beziehung läßt sich an dem Kohlemodell prüfen, indem wir mittels verschiedener Narkotika die Sauerstoffaufnahme um den gleichen Betrag hemmen und dann x, die Zahl der adsorbierten Narkotikamoleküle, bestimmen.

Tabelle 4.

Spalte 1	Spalte 2	Spalte 3	Spalte 4
Substanz	c (Mole pro Liter Lösung)	x (Millimole pro Gramm Kohle)	$x \cdot (V_m)^{2/3}$
Dimethylharnstoff (asym.)	0,03	1,1	9,0
Diäthylharnstoff (sym.)	0,002	0,68	6,9
Phenylharnstoff	0,000 2	0,76	8,6
Acetamid	0,17	1,2	7,3
Valeramid	0,003	0,62	6,9
Aceton	0,073	1,33	8,3
Methylphenylketon	<0,000 4	0,73	8,0
Amylalkohol	0,001 5	0,87	7,9
Acetonitril	0,2	1,5	7,7

Eine derartige Versuchsreihe ist in Tabelle 4 zusammengestellt. In Spalte 2 ist die Narkotikumkonzentration c in der Lösung verzeichnet, in Spalte 3 die Zahl der adsorbierten Moleküle x, in Spalte 4 das Produkt $x \cdot (V_M)^{2/3}$. Wie man sieht, ist dieses Produkt, die von den verschiedenen Narkotika bedeckte Fläche, nahezu konstant, bei enorm verschiedenen Konzentrationen in der Lösung. Die durch Gleichung (1) ausgedrückte Beziehung ist also mit großer Annäherung verifiziert.

Schreiben wir neben Gleichung (1) die Gleichung der Freundlichschen Adsorptionsisotherme

$$x = \alpha\, c^{\frac{1}{n}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

(x Zahl der adsorbierten Moleküle, c Konzentration in der Lösung, α und n Konstanten) und eliminieren wir aus (1) und (2) x, so erhalten wir

$$\alpha\, c^{\frac{1}{n}}\, (V_M)^{2/3} = K \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Haben wir c, die wirksame Konzentration für ein Narkotikum, gemessen, so können wir

vermöge Gleichung (3) die wirksamen Konzentrationen beliebiger anderer Narkotika aus ihren Adsorptionskonstanten berechnen.

Je größer α, die Adsorptionskonstante, um so kleiner ist — ceteris paribus — c, die wirksame Konzentration, eine Tatsache, von der wir ausgingen und die wir nunmehr in ihren Zusammenhängen verstehen.

VIII.

Gleichung (3) hat bisher in einem Fall versagt: Die nach ihr berechnete Wirkungsstärke der Blausäure unterscheidet sich um 4 bis 5 Zehnerpotenzen von der tatsächlich gefundenen, und zwar wirkt Blausäure viel stärker — in viel kleinerer Konzentration —, als man nach der entwickelten Theorie erwarten sollte. Eine nähere Verfolgung dieser Anomalie führt zu dem Ergebnis, daß die adsorbierenden Oberflächen der Zelle inhomogen sind, daß insbesondere die verschiedenen Oberflächenbezirke nicht gleichwertig sind hinsichtlich ihrer Fähigkeit, Reaktionen zu beschleunigen.

Blausäure hemmt die Atmung und die Assimilation in lebenden Zellen. Sie dringt leicht in lebende Zellen ein und wird hier locker gebunden; die Bindungsgleichgewichte sind wohldefiniert und stellen sich schnell ein, nach Art der Adsorptionsgleichgewichte. Entfernen wir die Blausäure wieder aus den Zellen, so steigt — nach nicht allzu langer Einwirkung — die Geschwindigkeit der Lebensvorgänge wieder auf ihre normale Höhe.

Die Hemmungen treten im allgemeinen auf bei Blausäurekonzentrationen von $^1/_{10000}$ bis $^1/_{100000}$ n. Die Wirkungsstärke der Blausäure ist also eine außerordentlich große, sie entspricht der unserer stärksten Narkotika. Andererseits wird Blausäure nur sehr schwach adsorbiert, etwa so, wie unsere schwächsten Narkotika. Berücksichtigen wir noch, daß das Molekularvolumen der Blausäure klein ist, so ergibt sich, daß im Zustand der Blausäurehemmung nur ein sehr kleiner Bruchteil der Oberflächen mit Blausäure bedeckt ist, nicht in Betracht kommend gegen die Fläche, die ein Narkotikum im gleichen Hemmungszustand bedeckt. Das heißt aber nach dem Vorhergehenden, daß Blausäure Atmung und Assimilation hemmt, entweder nicht durch Verdrängung — also auf eine völlig andere Art als die Narkotika — oder durch Verdrängung von besonderen Bezirken der Oberflächen, wobei dann die Gesamtmenge der adsorbierten Reaktionsteilnehmer nicht merklich abnehmen dürfte. Wir werden sehen, daß die Tatsachen zugunsten der zweiten Auffassung entscheiden.

IX.

Lebende Zellen enthalten kleine Mengen Eisen als lebenswichtigen Bestandteil, in der Regel einige Milliontel Mole pro Gramm Zellsubstanz. In Flüssigkeiten, die frei von Eisen sind, im übrigen jedoch alle zum Wachstum nötigen Stoffe enthalten, sind lebende Zellen nicht imstande, sich zu vermehren.

Eine tierische Zelle — das Seeigelei — enthält pro Gramm Zellsubstanz etwa 0,5 Milliontel Mole Eisen. Vermehren wir den Eisengehalt durch direkten Zusatz von Eisensalz zur Zellsubstanz, so steigt die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme sofort in entsprechendem Maße an.

Eine Grünalge — Chlorella vulgaris — stellt ihr Wachstum ein, wenn der Eisengehalt pro Gramm Zellsubstanz auf 1 Milliontel Mol gesunken ist. Bringen wir in denselben Organismus 2 Milliontel Mole Blausäure pro Gramm Zellsubstanz, so vermag er nicht mehr, bei Bestrahlung Kohlensäure zu assimilieren. Wirksame Blausäuremenge und lebenswichtiger Eisengehalt stimmen also, der Größenordnung nach, überein.

Denken wir noch an die besondere Affinität zwischen Schwermetall und Blausäure, so liegt der Schluß nahe, daß das Eisen der Zelle in Atmung und Assimilation als Katalysator eine Rolle spielt und daß Blausäure wirkt, indem sie das Eisen in einen katalytisch unwirksamen Zustand überführt.

Ob wir hier eine homogene Eisenkatalyse vor uns haben oder eine Eisenkatalyse an Oberflächen, in welcher besonderen Weise ferner Blausäure das Eisen inaktiviert, sind Fragen, die wir wiederum besser durch Modellversuche als durch Versuche am lebenden Objekt entscheiden.

X.

Auch die Modellatmung — die Aminosäureverbrennung an Kohle — wird durch kleine Blausäurekonzentrationen, etwa $^1/_{2000}$ Mol pro Liter, gehemmt, obwohl Blausäure auch von Kohle nur sehr schwach adsorbiert wird. Wir finden also, hinsichtlich der Blausäurewirkung, an dem Modell dieselbe Anomalie wie am lebenden Objekt, von allen Uebereinstimmungen, die wir bisher erwähnt haben, die auffallendste.

Setzen wir zu dem Modell Blausäure, bis die Verbrennung der Aminosäure gehemmt ist, und messen dann die Adsorption der Aminosäure, so ergibt sich kein Unterschied im Vergleich zur blausäurefreien Kontrolle. Um merkliche Mengen Aminosäuren von der Kohle zu verdrängen, bedarf es einer 1000 mal größeren Blausäurekonzentration als zur Hemmung der Oxydation. Blausäure hemmt also in der Tat, ohne die Gesamtmenge an adsorbierter Substanz merklich zu vermindern. Cystin, neben wenig Blausäure an Kohle adsorbiert, ist gegenüber Sauerstoff ebenso beständig wie in wässeriger Lösung.

Wirksame Kohlen enthalten stets kleine Mengen Eisen. Pro Gramm Kohle fanden wir



in unserem Präparat — einer Merckschen Blutkohle — 5 Milliontel Mole Eisen. Dasselbe Präparat verlor seine Fähigkeit, Sauerstoff auf Aminosäuren zu übertragen, wenn pro Gramm Kohle 10 Milliontel Mole Blausäure gebunden waren. Wir haben also — der Größenordnung nach — wiederum eine Uebereinstimmung zwischen Eisengehalt und wirksamer Blausäuremenge und ziehen daraus dieselben Schlüsse wie aus den Versuchen am lebenden Objekt.

XI.

Was die Form anbetrifft, in der das Eisen hier katalytisch wirkt, so sei vorausgeschickt, daß Eisen in Lösung die Reaktion zwischen Aminosäuren und molekularem Sauerstoff nicht beschleunigt, wie denn allgemein gelöstes Eisen molekularen Sauerstoff nur auf relativ unbeständige Stoffe überträgt.

Durch Adsorption an Kohle wird Eisensalz nicht geeigneter zur Sauerstoffübertragung. Lassen wir Eisensalz aus Lösung an einer Kohle adsorbieren, an der irgendein Stoff verbrennt, so beobachten wir keine Wirkung kleiner Eisenmengen, lediglich eine hemmende Wirkung größerer Eisenmengen. Von dieser Regel fanden wir bisher keine Ausnahme.

Dagegen gelingt es, eisenarme und wenig wirksame Kohlepräparate dadurch zu aktivieren, daß man Kohle mit Eisensalz tränkt, dann trocknet und glüht. Eisen ist also in der Tat imstande, Verbrennungen an Kohle zu beschleunigen, jedoch nur dann, wenn es in der Kohle verfestigt, wenn es selbst ein Bestandteil des Adsorbens geworden ist.

Auch in der lebenden Zelle scheint gelöstes Eisen nicht katalytisch zu wirken. Eisen, in Lösung einer Zellsubstanz zugesetzt, bedingt offenbar nur dann einen Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit, wenn es in eine besondere und feste Beziehung zu den adsorbierenden Oberflächen tritt.

XII.

Wie die Analyse der Narkotikawirkung auf kapillarchemische Vorgänge im allgemeinen, so führt die Analyse der Blausäurewirkung auf spezifische kapillarchemische Vorgänge, d. h. auf solche, bei denen die chemische Natur des Adsorbens eine Rolle spielt. Der hier bestehende Zusammenhang wird am einfachsten durch folgende, die wesentlichsten Tatsachen verbindende Theorie ausgedrückt: Die Oberflächen der festen Zellbestandteile sind ein Mosaik eisenfreier und eisenhaltiger Bezirke, in dem die eisenfreien Bezirke bei weitem überwiegen. Sowohl die metallhaltigen, also auch die metallfreien Bezirke adsorbieren gelöste Stoffe aus dem flüssigen Zellinhalt, und zwar im allgemeinen in gleichem Maß. Blausäure, dank ihrer Affinität zu Schwermetall, wird vorwiegend von den metallhaltigen Bezirken adsorbiert. Sitz der chemischen Vorgänge, der Atmung und der Assimilation sind die metallhaltigen Bezirke.

Bringen wir Blausäure in eine lebende Zelle, so verdrängt sie zunächst die reagierenden Stoffe von den metallhaltigen Bezirken und bringt damit Atmung und Assimilation zum Stillstand. Um diesen Zustand herbeizuführen, genügt sehr wenig Blausäure, weil die metallhaltigen Bezirke nur einen kleinen Teil der Gesamtoberfläche ausmachen. Aus dem gleichen Grund führt die Verdrängung von den metallhaltigen Bezirken zu keiner merklichen Abnahme der Gesamtmenge an adsorbierter Substanz. Die Wirkung der Blausäure beruht auf spezifischer Adsorption und Verdrängung.

Narkotika verdrängen die reagierenden Stoffe von beiderlei Bezirken in gleichem Maß und bringen damit ihrerseits Atmung und Assimilation zum Stillstand. Um diesen Zustand herbeizuführen, müssen wir, im Gegensatz zum erstgenannten Fall, die gesamte Oberfläche mit dem verdrängenden Stoff bedecken. Offenbar verhalten sich die in beiden Fällen bedeckten Flächen wie die Gesamtoberfläche zur Fläche der eisenhaltigen Bezirke. Im Vergleich zu der wirksamen Blausäuremenge sind also die wirksamen Narkotikamengen sehr groß. Die Wirkung der Narkotika beruht auf unspezifischer Adsorption und Verdrängung.

Unsere eingangs gestellte Frage ist durch diese Theorie bis zu einem gewissen Grade beantwortet: Ursache der Reaktionsbeschleunigung in lebenden Zellen ist die Adsorption an eisenhaltigen Oberflächen.

Das Fundament der Theorie ist das Modell der Atmung. Ein Modell der Kohlensäureassimilation fehlt noch. Doch muß man bedenken, daß Narkotika und Blausäure auf die Assimilation in derselben Weise wirken wie auf die Atmung, daß also beide Lebensvorgänge gerade in den Punkten sich gleich verhalten, von denen die Theorie ausgeht und die sie in erster Linie erklärt.

Herr Dr. Hans Georg Grimm-München:

ISOMORPHIE UND IONENBAU.

Unter Fortführung einer Arbeit[1]) über „Ioneneigenschaften und kristallochemische Verwandtschaft, I“ und unter Hinweis auf die interessanten Arbeiten von J. Langmuir[1a]), P. Niggli[28]) und H. Tertsch[1b]) wird im folgenden zu zeigen versucht, daß ein einfacher Zusammenhang das große

Tatsachenmaterial der Isomorphie von Verbindungen mit den heutigen Kenntnissen über den Bau von Atomen und Ionen verknüpft. Dabei ist es möglich, sich auf das wenige zu beschränken, was heute über den Bau komplizierterer Atome als sichergestellt oder sehr wahrscheinlich gelten darf.

Ueber den Atombau wird mit W. Kossel[2]) und G. N. Lewis[3]) angenommen, daß den um die Edelgase gruppierten Elementen als Ionen die gleiche Elektronenanordnung, insbesondere die gleiche Zahl von Außenelektronen, zukommt wie dem benachbarten Edelgas, und daß diese Zahl bei He 2, bei den anderen Edelgasen nach N. Bohr[4]) stets 8 beträgt. Ferner wird mit Kossel[2]), M. Born, A. Landé[5]) und anderen angenommen, daß in den betrachteten kristallisierten Verbindungen entgegengesetzt geladene Ionen vorliegen, und daß die Kräfte, die den Kristallverband zusammenhalten, elektrostatischer Natur sind.

Fig. 33.

Ueber die absolute Größe der Ionen in Kristallen sind wir nicht genau orientiert, da nach den verschiedenen Methoden bisher recht verschiedene Zahlen gefunden wurden. Für den Nachweis des in Frage stehenden Zusammenhanges genügt jedoch die Kenntnis der charakteristischen Abstufung der Ionenradien, und diese wird sich weiter unten mit erheblicher Sicherheit ergeben.

Der Begriff der Isomorphie wird hier in dem engeren Sinne gebraucht, wie er etwa in den Lehrbüchern von P. Groth[6]) und W. Nernst[7]) umrissen ist. Danach stehen zwei Verbindungen im Verhältnis der Isomorphie, wenn sie bei analoger chemischer Konstitution ähnliche kristallgeometrische, Symmetrie- und Kohäsionsverhältnisse aufweisen, sich in allen Verhältnissen oder doch teilweise mischen und Schichtkristallbildung bzw. orientierte Ausscheidung aufeinander zeigen. Es wird ferner von der Auffassung von Nernst[8]) ausgegangen, der die Isomorphie als einen Ausdruck der „chemischen Analogie" hinstellt und mit Retgers[9]) den Grad der Isomorphie am Grad der Mischbarkeit mißt.

Die Beziehung der Erscheinung der Isomorphie zum Molekularvolumen wurde schon 1840 von Kopp[10]) entdeckt, der die Aehnlichkeit der Mol.-Vol. isomorpher Substanzen feststellte. Liebisch[11]) und seine Schüler, sowie B. Goßner[12]) haben dann vor Jahren ermittelt, daß im allgemeinen die Mischbarkeit isomorpher Substanzen mit dem Grad der Aehnlichkeit der Mol.-Vol. wächst. Dasselbe stellte T. V. Barker[13]) für die Erscheinungen an der Kristalloberfläche (orientierte Ausscheidung) fest. Statt des Mol.-Vol. benutzt man heute zweckmäßiger die Gitterabstände bzw. die topischen Parameter, da wir diese in vielen Fällen genau kennen und da sie eine einfachere physikalische Bedeutung haben.

Um den Zusammenhang zwischen Isomorphie und Ionenbau zu erkennen, lauten die zu beantwortenden Fragen nunmehr etwa: „Wie müssen die Ionen gebaut sein, damit sie einander in Kristallen isomorph zu ersetzen vermögen; wann kommt die hierzu erforderliche Aehnlichkeit der Gitterabstände zustande; worin besteht das Wesen der chemischen Analogie?"

Gitterabstand und Ionenradius. Zur Beantwortung dieser Fragen vergleichen wir zunächst die Gitterabstände binärer Verbindungen vom Typus des NaCl[14]), und zwar sowohl bei Variation des Kations unter Festhalten des Anions, als auch bei festgehaltenem Kation und variiertem Anion. In Fig. 33 sind als Ordinaten die Gitterabstände der in Tabelle 1 bezeichneten binären Verbindungen (der Nullpunkt der Ordinate liegt für jeden Kurvenzug verschieden), als Abszissen etwa die Periodenziffern, genauer die Anzahl der Elektronenschalen der variablen Ionen aufgetragen[15]). Von den Alkalibromiden wurden zum Vergleich sowohl die Gitterabstände der festen Salze, als auch die $\sqrt[3]{\text{Mol.-Vol.}}$ der geschmolzenen Salze[16]) beim Schmelzpunkt aufgetragen, da die festen Cs-Salze ein anderes Gitter als die übrigen Alkalihalogenide haben, und bei ihnen nicht der Gitterabstand, sondern der Abstand entgegengesetzt geladener Ionen eingesetzt werden muß. Da von SrSe und SrTe das spezifische Gewicht unbekannt ist, mußte die Reihe SrO, SrS ergänzt werden durch PbS, PbSe, PbTe. Dies erscheint unbedenklich, da Pb und Sr einander in den kristallographischen und Volumverhältnissen stets besonders nahe stehen. Fig. 33 zeigt, daß die Kurvenzüge *VI*, *VII*, *I*, *II*, deren variable Ionen den Gruppen 6, 7, 1, 2 des periodischen Systems angehören, eine charakteristische Aehnlichkeit des Verlaufs zeigen, die jedoch in der Reihenfolge 6., 7., 1., 2. Gruppe (in der Fig. 33 von oben nach unten) schwächer ausgeprägt erscheint. Das ist auch zahlenmäßig an der Abnahme der

Differenzenquotienten in Tabelle 1 zu erkennen. Dieselbe charakteristische Abstufung findet sich auch bei komplizierteren Verbindungen (Sulfaten, Selenaten usw., organischen Halogeniden usw.) wieder, so daß von einem Zufall nicht gesprochen werden kann. Immer wenn ein Ion, das dicht vor oder hinter dem Ne steht, ersetzt wird durch ein beim A stehendes, findet eine große Aenderung des Gitterabstands statt. Der Uebergang vom Ion des A-Baues zum Ion des Kr-Baues hat stets nur eine geringe Aenderung des Gitterabstandes, der Uebergang vom Kr zum X-ähnlichen Ion eine mittelgroße Aenderung zur Folge. Es gilt

$$\varphi_A - \varphi_{Ne} > \varphi_X - \varphi_{Kr} > \varphi_{Kr} - \varphi_A \quad . \quad (1)$$

Hierin bedeutet φ den Gitterabstand und der Index das Edelgas, dessen Bau dem betreffenden variierten Ion zukommt. Diese Ungleichung findet sich nun auch bei zahlreichen anderen Eigenschaften, und zwar sowohl der Elemente als auch der Verbindungen wieder. Es seien nur die Ionisierungsspannungen der Alkali- und Erdalkalimetalle, die Volumina der flüssigen Halogene, die Siedepunkte und Schmelzpunkte der Elemente der 6. und 7. Gruppe erwähnt. Herr W. Biltz[17]) hat in seinem Vortrag gezeigt, daß in vielen Fällen sogar ähnliche lineare Beziehungen zwischen verschiedenen Eigenschaften der Elemente bestehen, wie sie früher von Fajans und Grimm zwischen den Molekularvolumina der Alkalihalogenide[18]) festgestellt wurden. Deutlicher noch als bei den Elementen prägt sich die Abstufung bei den Verbindungen aus, so bei den Siedepunkten der Aethylverbindungen der 4., 5., 6., 7. Gruppe, den Schmelzpunkten der Alkalihalogenide, den Atomrefraktionen, den Hydratationswärmen der Ionen usw.[19]). Das Bemerkenswerteste ist nun, daß auch bei allen auf ganz verschiedene Weisen ermittelten Angaben über die Radien der um die Edelgase Ne, A, Kr, X gruppierten Ionen (Radius definiert als Abstand der entferntesten Elektronen vom Atomzentrum), sowie auch über die sogenannten „Atomwirkungsphären" die gleiche charakteristische Abstufung wiederkehrt.

In Tabelle 2, die auf Vollständigkeit keinen Anspruch erhebt, sind eine Reihe von Zahlenwerten für Radien und Wirkungssphären und deren Differenzenquotienten zusammengestellt. Aus letzteren, die in Spalte 3 stehen, geht hervor, daß fast alle Radien der Ungleichung (1) entsprechen. Wenn auch die Absolutwerte der Ionenradien stark voneinander abweichen, so dürfte doch die Abstufung, auf die es hier allein ankommt, reell sein und zu folgenden Sätzen berechtigen (vgl. auch Tabelle 2 auf S. 78):

1. Die Ionen vom Bau des A übertreffen die vom Bau des Ne erheblich an Größe. Die Ionen vom Bau des Kr sind dagegen nur wenig größer als die vom A-Bau. Die X-ähnlichen Ionen übertreffen die Kr-ähnlichen um einen mittelgroßen Betrag.

Es gilt also für die Ionenradien r:

$$r_A - r_{Ne} > r_X - r_{Kr} > r_{Kr} - r_A \quad . \quad . \quad (2)$$

2. Die charakteristische Abstufung der Gitterabstände gleichstrukturierter Verbindungen, deren variable Ionen (bei festgehaltenem entgegengesetzt geladenen Ion) die gleiche Zahl von Außenelektronen haben, ist bedingt durch die Abstufung der Ionenradien. Das sieht man auch daran, daß die Gitterabstände binärer Verbindungen mit erheblicher Annäherung (aber niemals streng) wiedergegeben werden durch eine lineare Gleichung

$$r = \alpha a + \beta k,$$

die von Fajans und Herzfeld[22]) auch theoretisch verständlich gemacht wurde. a und k

Tabelle 1.

Abstände der benachbarten entgegengesetzt geladenen Ionen in 10^{-8} cm.

Kurve Nr.[1])		Δ_1		Δ_2		Δ_3		$\Delta_1 : \Delta_2 : \Delta_3$
VI	SrO 2,555	0,431	SrS 2,986					4,07 : 1 : 1,54
			PbS 2,966	0,106	PbSe 3,072	0,163	PbTe 3,235	
VII	KF 2,684	0,456	KCl 3,140	0,154	KBr 3,294	0,233	KJ 3,527	2,96 : 1 : 1,51
I	NaBr 2,982	0,312	KBr 3,294	0,147	RbBr 3,441	0,278	(CsBr) (3,719)	Feste Salze 2,12 : 1 : (1,89)
	NaBr 3,546	0,284	KBr 3,830	0,108	RbBr 3,938	0,142	CsBr 4,080	Geschmolzene Salze $\sqrt[3]{\text{Mol.-Vol.}}$ 2,63 : 1 : 1,32
II	MgO 2,100	0,285	CaO 2,385	0,170	SrO 2,555	0,180	BaO 2,735	1,68 : 1 : 1,06

1) Zugleich Gruppe des periodischen Systems, dem das variable Ion angehört.

Tabelle 2 [26]).

(Die Ziffern hinter den Autoren beziehen sich auf das Literaturverzeichnis am Schluß. Den Daten von Bragg [27]) könnten noch die von Niggli [28]) ergänzend hinzugefügt werden. Die I. Gruppe der Tabelle wurde nach dem Vortrag noch ergänzt durch eine inzwischen erschienene Arbeit von R. Lorenz [24]), der „Radius" mit „Raumerfüllung" und „Wirkungssphäre" mit „Raumbeanspruchung" bezeichnet.)

1	2							3	4	5
Gruppe	Schale des							$\Delta_1 : \Delta_2 : \Delta_3$	Ionenradius oder Wirkungssphäre	Literatur
	Ne	Δ_1	A	Δ_2	Kr	Δ_3	X			
VI	O″		S″		Se″		Te″			
	0,89	0,20	1,09	0,06	1,15	0,09	1,24	3,3 : 1 : 1,5	Radius	Grimm [1])
	0,65	0,37	1,02	0,15	1,17	0,16	1,33	2,5 : 1 : 1,07	Wirkungssphäre	Bragg [27])
VII	F′		Cl′		Br′		J′			
	0,75	0,203	0,953	0,068	1,021	0,101	1,122	3,0 : 1 : 1,5	Radius	Fajans und Herzfeld [22])
	1,2	0,45	1,65	0,15	1,8	0,25	2,05	3,0 : 1 : 1,7	Wirkungssphäre	Landé [21])
	—	—	2,13	0,28	2,41	0,47	2,88	1 : 1,7	„	Born [20])
	0,67	0,38	1,05	0,14	1,19	0,21	1,40	2,7 : 1 : 1,5	„	Bragg [27])
	0,990	0,242	1,232	0,080	1,312	0,120	1,432	3,0 : 1 : 1,5	Radius	Schwendenwein [23])
	0,875	—	—	—	—	—	—	—	„	Landé [21])
VIII	Ne		A		Kr		X			
	0,63	0,24	0,87	0,10	0,97	0,13	1,10	2,4 : 1 : 1,3	„	Grimm [1])
	0,65	0,38	1,03	0,15	1,18	0,17	1,35	2,5 : 1 : 1,1	Wirkungssphäre	Bragg [27])
	1,01	0,27	1,28	0,10	1,38	0,15	1,53	2,7 : 1 : 1,5	—	Rankine [29])
I	Na˙		K˙		Rb˙		Cs˙			
	0,517	0,277	0,794	0,120	0,914	0,16	1,07	2,3 : 1 : 1,3	Radius	Fajans und Herzfeld [22]) Grimm [1]) für Cs
	0,51	0,18	0,69	0,08	0,77	0,06	0,83	2,3 : 1 : 0,75	„	Born [20]), Lorenz [24])
	0,496	0,452	0,948	0,180	1,128	—	—	2,5 : 1	„	Schwendenwein [23])
	0,605	—	—	—	—	—	—	—	„	Landé [21])
	1,59	0,41	2,00	0,24	2,24	—	—	1,7 : 1	Wirkungssphäre	Born [20])
	1,15	0,32	1,47	0,14	1,61	—	—	2,3 : 1	„	Landé [21])
	0,97	0,23	1,20	0,11	1,31	0,17	1,48	2,1 : 1 : 1,5	?	Heydweiller [25])
	1,69	0,41	2,10	0,21	2,31	—	—	1,9 : 1	Wirkungssphäre	R. Lorenz [24])
	1,33	0,33	1,66	0,12	1,78	—	—	2,7 : 1	„	R. Lorenz [24])
	1,89	0,26	2,15	0,22	2,37	—	—	1,2 : 1	„	Günther-Schulze [35])
	1,77	0,30	2,07	0,18	2,25	0,12	2,37	1,7 : 1 : 0,7?	„	Bragg [27])
II	Mg˙˙		Ca˙˙		Sr˙˙		Ba˙˙			
	0,39	0,28	0,67	0,20	0,87	0,20	1,07	1,4 : 1 : 1	Radius	Grimm [1])
	1,42	0,28	1,70	0,25	1,95	0,15	2,10	1,1 : 1 : 0,6?	Wirkungssphäre	Bragg [27])

bedeuten die Radien von Anion und Kation, α und β sind Zahlenkonstanten.

Den Zusammenhang zwischen den Isomorphieverhältnissen und dem Ionenbau ersieht man nunmehr leicht aus Tabelle 3. In dieser sind nach Kossels [2]) Vorgang die Ionen mit gleicher Elektronenanordnung nebeneinander geschrieben, wobei offengelassen wird, ob rechts von der 3. Gruppe tatsächlich noch Ionen vorliegen. Der Kristallograph und der Chemiker haben immer einen Strich gezogen zwischen der ersten und zweiten Periode, also zwischen den Elementen Li bis F und Na bis Cl. Dieser ist wohl zu ersetzen durch zwei Striche, und zwar einen zwischen den Ionen der He- und Ne-Konfiguration und einen zwischen der Ne- und A-Schale. Der erste Strich ist auf die Unterschiede im Bau der Ionen (zwei und acht Außenelektronen) zu setzen, der zweite auf den großen Sprung der Radien.

Die verschiedenartigen Zeichen zwischen den einzelnen Elementsymbolen machen eine Aussage über die Isomorphieverhältnisse, gemessen am Grad der Mischbarkeit (Zeichenerklärung siehe Tabelle 3).

Ionen der He- und Ne-Schale. Fälle von Mischbarkeit zwischen Ionen der He- und Ne-Konfiguration sind unbekannt. Bei $B(OH)_3$ und $Al(OH)_3$ ist eine Andeutung von Verwandtschaft gegeben [31]).

Ionen der Ne- und A-Schale. Zwischen O″ und S″ wurde niemals kristallochemische Verwandtschaft beobachtet. Bei F′ und Cl′, Na˙ und K˙ tritt Mischbarkeit nur in großen Molekülen und bei hohen Temperaturen auf, also unter Verhältnissen, bei denen die individuellen Ionenunterschiede, hier die Radiendifferenzen, offenbar in den Hintergrund gedrängt sind. Beim Mg˙˙ und Ca˙˙ tritt im Dolomit Doppelsalzbildung als Zeichen „chemischen Kontrastes" [32]) auf, wie man sich im Gegensatz zur „chemischen Analogie" ausdrückt. In diesem Doppelsalz ist jedoch im Gegensatz zu denen der Na- und Li- oder der Na- und K-Salze bereits ein wenig der einen oder anderen reinen Komponente isomorph beigemischt. Al und



Tabelle 3[30]).

Bau des	Ladung −2	Ladung −1	Ladung +1	Ladung +2	Ladung +3	Valenzbetätigung +4	Valenzbetätigung +5	Valenzbetätigung +6	Valenzbetätigung +7
He			Li	Be	B	C	N		
			—	—	—	—	=		
Ne	O	F	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
	=	—	⋯	⋯		⋮	⋮	|	‖
A	S	Cl	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn
	|	|	|	‖	‖	|			
Kr	Se	Br	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	
		|	|	|	‖		|		
X	Te	J	Cs	Ba	La	Ce	Ta	W	
A	S	Cl	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	
		⋮	⋮	|					
X	Te	J	Cs	Ba	La	Ce	Ta	W	

He–Ne: Diese Elemente vertreten die unter ihnen stehenden teilweise gar nicht, teils erst bei hoher Temperatur, bei hoher Valenzbetätigung oder in großen Molekülen. Grund: zwischen He- und Ne-Schale Unterschiede im Bau, zwischen Ne- und A-Schale Unterschiede im Ionenradius.

A–X: Die untereinander stehenden Elemente gehören „isomorphen Reihen" an.

A, X (unterer Teil): Die untereinander stehenden Elemente sind die Endglieder der „isomorphen Reihen".

Zeichenerklärung:

= Mischbarkeit wurde nicht festgestellt.
— Mischbarkeit nur bei hoher Temperatur oder in großen Molekeln.
···· Spurenweise Mischbarkeit festgestellt.
‖ Lückenlose Reihe von Mischkristallen ist festgestellt oder Mischungslücke nicht bekannt.
| Mischbarkeit beträchtlich. Mischungslücke.
⋮ Mischbarkeit gering. Große Mischungslücke.
Fehlendes Zeichen bedeutet, daß in der Literatur keine Beispiele gefunden wurden.

Sc sind nicht studiert. Bei Si und Ti ist beschränkte Mischbarkeit so gut wie sicher, da Goßner[12]) dieselbe sogar bei $ZnSiF_6$ $6H_2O$ und $ZnZrF_6$ $6H_2O$ festgestellt hat. Geht man noch weiter nach rechts, so nimmt die Mischbarkeit weiter zu. P und V vertreten sich im Endlichit $Pb_4(MO_4)_3$ PbCl (M = P und V), die Sulfate und Chromate des Ammoniums, und schließlich $KClO_4$ und $KMnO_4$ bilden lückenlose Reihen von Mischkristallen. Es zeigt sich also, daß der große Sprung der Ionenradien von der Ne- zur A-Schale in seiner Beeinflussung der Isomorphieverhältnisse von links nach rechts immer weniger in die Erscheinung tritt. Es kann dies entweder darauf beruhen, daß der große Sprung der Ionenradien mit Zunahme der Kernladung an sich kleiner wird, oder daß er hinter dem Einfluß der hohen Ionenladung auf den Bau der komplizierteren Moleküle mit Komplexionen verdeckt wird. Vielleicht ist die schlechte Ausbildung der Mischkristalle von $KClO_4$ und $KMnO_4$, die Groth[30a]) in der Mitte der Mischungsreihe feststellte, die letzte Andeutung für den großen Unterschied der Radien.

Zwischen den Ionen der A- und Kr-Schale findet man überall entsprechend dem geringen Unterschied der Radien völlige Mischbarkeit. So vertreten sich S″ und Se″ im Onofrit Hg(S, Se)[10a]), Cl′ und Br′ wurden als K-Salze, K˙ und Rb˙ als Chloride und Sulfate künstlich[11]) gemischt; Ca˙˙ und Sr˙˙ vertreten einander im Emmonit $(Ca, Sr)CO_3$, ferner in den Dithionaten und Chloriden[12]), Sc und Y vermutlich in den Mineralien der seltenen Erden. Die Mischbarkeit von Ti und Zr wies Goßner[12]) an $ZnMF_6$ $6H_2O$ nach, Cr und Mo stehen in $PbCrO_4$ und $PbMoO_4$ im Verhältnis der Isodimorphie und sind weitgehend mischbar.

Zwischen den Ionen der Kr- und X-Konfiguration besteht ebenfalls innige Verwandtschaft, doch deutet sich der etwas größere Unterschied der Radien [siehe Ungleichung (2)] bereits in der begrenzten Mischbarkeit von KBr und KJ an.

Rb˙ und Cs˙ wurden als Chloride künstlich gemischt. Für Se″ und Te″ sowie Sr˙˙ und Ba˙˙ fehlen Beispiele. Da jedoch für CaS und BaS Mischbarkeit angegeben wird, ist die von Sr mit Ba kaum zu bezweifeln. Y und La vertreten einander und mischen sich mit den seltenen Erden in verschiedenen Mineralien. Nb und Ta kommen im Fergusonit $Y(Nb, Ta)O_4$ gemischt vor. Im Chillagit schließlich liegen natürliche Mischungen von Mo und W in $Pb(Mo, W)O_4$ vor.

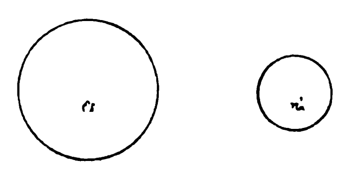
Die Ionen der A- und der X-Schale bilden die Endglieder der bekannten isomorphen Reihen. Die merkliche Differenz ihrer Ionenradien ist wiederum an den Isomorphieverhältnissen nachweisbar. KCl und KJ weisen eine große Lücke in der Mischungsreihe auf.

Die Mischbarkeit von K_2SO_4 und Cs_2SO_4 ist bestritten. Von Ca und Ba wird Mischbarkeit der Sulfide angegeben. Ueber Sc und La und die übrigen Elemente ist nichts Sicheres aus

der Literatur zu entnehmen. Als Gesamtergebnis ist aus der Tabelle 3 zu folgern:

1. Bei gleichgebauten Ionen (hier mit acht Außenelektronen) werden die Isomorphieverhältnisse durch die charakteristische Abstufung der Ionenradien bestimmt. Die Unterschiede der Ionenradien treten jedoch in Tabelle 3 von links nach rechts mit zunehmender positiver Valenzbetätigung in den Hintergrund.

2. Die Unterschiede im Bau zwischen den Ionen der He- und Ne-Konfiguration bedingen offenbar die mangelnde Isomorphie entsprechender Elemente. Sie deuten sich vielleicht auch darin an, daß trotz mäßiger Volumdifferenzen vergleichbarer Li- und Na-Salze Doppelsalze, aber keine Mischkristalle gebildet werden.



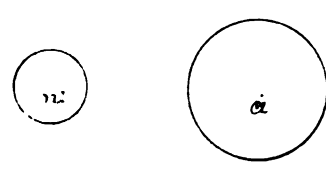


Fig. 34.

3. Die Zusammenfassung vieler Elemente zu den sogenannten isomorphen Reihen hängt innig mit dem Bau und Radius der Ionen zusammen. Die außen gleichgebauten Ionen gehören stets dann derselben isomorphen Reihe an, wenn die Differenzen der Ionenradien gering sind, so

$$S'', Se'', Te'', — Cl', Br', J', — K^{\cdot}, Rb^{\cdot}, Cs^{\cdot}, —$$
$$Ca^{\cdot\cdot}, Sr^{\cdot\cdot}, Ba^{\cdot\cdot}, — Sc^{\cdot\cdot\cdot}, Y^{\cdot\cdot\cdot}, La^{\cdot\cdot\cdot}, — \overset{IV}{Ti}, \overset{IV}{Zr}, —$$
$$\overset{V}{Nb}, \overset{V}{Ta}, — \overset{VI}{Cr}, \overset{VI}{Mo}, \overset{VI}{W}.$$

Wenn der Sprung der Ionenradien groß ist, werden die entsprechenden Ionen von den isomorphen Reihen abgetrennt, z. B. O'' von S'', — F' von Cl', — $Na^{\cdot}$ von $K^{\cdot}$, — $Mg^{\cdot\cdot}$ von $Ca^{\cdot\cdot}$, ebenso wenn der Bau verschieden ist, z. B. $H^{\cdot}$ von $Li^{\cdot}$ und von $Na^{\cdot}$, $Be^{\cdot\cdot}$ von $Mg^{\cdot\cdot}$.

Das Wesen der „chemischen Analogie" oder der „chemischen Verwandtschaft" der Elemente isomorpher Reihen besteht also bei Ionen mit gleicher Außenschale in der Aehnlichkeit der Ionenradien.

Ionen verschiedenen Baues. Mit der Erwähnung der isomorphen Reihen, wie sie von Arzruni[10]) und Groth[6]) zusammengestellt wurden, erhebt sich sogleich die Frage, wie es kommt, daß oft diesen Reihen Elemente zugerechnet werden müssen, die große Differenzen im chemischen Verhalten und in den physikalischen Eigenschaften aufweisen. Es sind dies z. B. $Pb^{\cdot\cdot}$ und die Reihe $Ca^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$; $Tl^{\cdot}$ bzw. $NH_4^{\cdot}$ und die Reihe $K^{\cdot}$, $Rb^{\cdot}$, $Cs^{\cdot}$; ferner $Na^{\cdot}$ und $Ag^{\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$ und $Zn^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$; $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Ga^{\cdot\cdot\cdot}$, $In^{\cdot\cdot\cdot}$ usw. Es kann hier unter Hinweis auf die eingangs zitierte Arbeit[1]) nur erwähnt werden, daß es sich bei diesen chemisch sehr verschiedenen Elementen um solche handelt, deren Ionen eine erheblich verschiedene Zahl von Außenelektronen, einen stark verschiedenen Bau der Außenschale aufweisen. Es gibt eine ganze Reihe von Gründen dafür, daß speziell die Ionen der Elemente in den Nebenreihen der großen Perioden, also $Cu^{\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Ga^{\cdot\cdot\cdot}$, ferner $Ag^{\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$, $In^{\cdot\cdot\cdot}$ usw. eine Außenelektronenzahl haben, die stark von 8 verschieden ist. Ich habe die Zahl 18 zu begründen versucht, doch genügt hier die Feststellung der Verschiedenheit der Außenschalen und damit der Verschiedenheit der Abstoßungspotentiale der Elektronenhüllen auf die Umgebung. Das gleiche gilt auch für die Ionen, die von den Elementen der Triaden und den diesen vorangehenden Elementen gebildet werden, und die ebenfalls Ionen mit einer Achterschale zu ersetzen vermögen, z. B. $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ und $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$ und $Mn^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$ usw.

Nimmt man die Verschiedenheit der Struktur der Außenschalen bei diesen Ionen einmal an, dann läßt sich die Tatsache ihrer gegenseitigen „isomorphen" Vertretbarkeit nur so umschreiben, daß man von der Aehnlichkeit der Gesamtfeldwirkung des Ions im Kristall spricht.

Denken wir uns in der Fig. 34, die einen Schnitt durch das NaCl-Gitter parallel zu einer Hexaederfläche nach Fajans und Herzfeld[22]) darstellt, ein Cl'-Ion durch ein Br'-Ion ersetzt, dann leuchtet ein, daß infolge der früher konstatierten Aehnlichkeit der Radien von Cl' und Br' und der Gleichheit der Außenschalen am Gitter nur wenig geändert wird. Denken wir uns nun jedoch im NaCl ein $Na^{\cdot}$ durch ein $Ag^{\cdot}$-Ion ersetzt, wie es von Goßner[33]) experimentell ausgeführt wurde, dann kann die Tatsache einer nur geringfügigen Aenderung des Gitterabstandes nicht mehr auf eine Aehnlichkeit der Radien von $Ag^{\cdot}$ und $Na^{\cdot}$ geschoben werden, da ja die Außenschalen verschiedenen Bau haben und ganz verschiedene Feldwirkung ausüben.

Die Tatsache der isomorphen Vertretbarkeit von $Ag^{\cdot}$ und $Na^{\cdot}$ (oder $Mg^{\cdot\cdot}$ und $Zn^{\cdot\cdot}$, $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ und $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$ und $Mn^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$ usw.) besagt hier nur, daß die Gesamtfeldwirkung derartig sein muß, daß im Kristallgitter bei Ersatz des einen Ions durch das andere fast keine Aenderungen in den Gitterabständen auftreten; das heißt aber, daß die Differenzen in der Zahl der Außenelektronen und die Unterschiede in den Radien einander so kompensieren, daß Aehnlichkeit der Feldwirkung zustande kommt.

Der Begriff der „chemischen Analogie" einander isomorph vertretender Elemente ist also auf zwei verschiedene Weisen näher zu definieren: Die für das Zustandekommen

ähnlicher Gitterabstände nötige Aehnlichkeit der Feldwirkung der einander ersetzenden Ionen ist vorhanden: 1. bei Ionen mit der gleichen Zahl von Außenelektronen, wenn die Ionenradien ähnlich sind, 2. bei Ionen mit verschiedener Zahl von Außenelektronen, wenn die Differenzen der Außenelektronenzahlen annähernd kompensiert werden durch die Differenzen der Radien.

Mit Hilfe dieser Definitionen läßt sich eine systematische Aufteilung der Elemente der isomorphen Reihen vornehmen, wobei man zweckmäßig die Kosselsche[2]) Schreibweise der obigen Tabelle 3 mit der von Staigmüller[34]) gegebenen Anordnung des periodischen Systems kombiniert. Hierüber, sowie über das der Tabelle 3 zugrunde liegende Tatsachenmaterial wird an anderer Stelle ausführlicher berichtet werden.

1) H. Grimm, Zeitschr. f. physik. Chemie **98**, 353 bis 394 (1921). — 1a) F. Langmuir, Journ. Amer. chem. soc. **38**, 2221 (1916); **41**, 868 (1919); **41**, 1543 (1919). — 1b) H. Tertsch, Festschrift Cornelio Dölter, 1920. — 2) W. Kossel, Ann. d. Phys. **49**, 229 bis 362 (1916). — 3) G. N. Lewis, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 762 (1916). — 4) N. Bohr, Nature **107**, 104 (1921). — 5) M. Born und A. Landé, Sitz.-Ber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. **1918**, 1048; Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. und Zeitschr. f. Physik **1918**—**1920**. — 6) P. Groth, Elemente der physikalischen und chemischen Kristallographie, München und Berlin 1921, S. 291 ff. — 7) W. Nernst, Theoret. Chemie, 8.—10. Auflage, S. 183 ff. — 8) L. c., S. 188; 7. Auflage, S. 178 — 9) Zeitschr. f. physik. Chemie; zahlreiche Arbeiten ab 1889. — 10) Nähere Angaben über Kopps Arbeiten bei A. Arzruni in Graham Ottos Lehrbuch d. anorg. Chemie, Bd. I, Braunschweig 1893. — 10a) Brush, Zeitschr. f. Krist. **5**, 467; den Hinweis auf diese Literaturstelle danke ich Herrn Geheimrat Groth. — 11) Th. Liebisch, siehe Tabelle 28 in Nigglis Lehrbuch der Mineralogie, S. 358. — 12) B. Goßner, Zeitschr. f. Krist. **44**, 417—518 (1908). — 13) Th. V. Barker, Zeitschr. f. Krist. **45**, 1 (1908). — 14) Wie weit auch die Verbindungen vom Typus MgO dasselbe Gitter wie NaCl haben, wurde in der unter 1. genannten Arbeit beleuchtet, inzwischen auch experimentell von W. Gerlach und O. Pauli [Zeitschr. f. Physik **7**, 116 (1921)] bei den Oxyden von Mg, Ca, Sr, Ba festgestellt. — 15) Die Zahlen wurden teils einer Arbeit von K. Fajans und H. Grimm [Zeitschr. f. Physik **2**, 299 (1920)], teils der unter 1. genannten Arbeit entnommen. Die benutzten spezifischen Gewichte stammen teils von G. P. Baxter, teils aus der Chem. Kristallogr. von P. Groth. — 16) Die Zahlen wurden mit Hilfe der Messungen von F. M. Jaeger, Zeitschr. f. anorg. Chemie **101**, 1—214 (1917) berechnet. — 17) W. Biltz, Zeitschr. f. anorg. Chemie **115**, 241 (1921). — 18) Fajans und Grimm, l. c. — 19) Das Zahlenmaterial hierzu wird gesondert veröffentlicht. — 20) M. Born, Zeitschr. f. Physik **1**, 1, 45, 221 (1920). — 21) A. Landé, ebenda **1**, 191 (1920); **2**, 380 (1920). — 22) K. Fajans und K. F. Herzfeld, ebenda **2**, 309 (1920). — 23) H. Schwendenwein, ebenda **4**, 73 (1921). — 24) R. Lorenz, ebenda **2**, 175 (1920), übersichtliche Zusammenstellung ebenda **6**, 272 (1921). — 25) A. Heydweiller, ebenda **1**, 393 (1920). — 26) H. Grimm, l. c., S 372, Tabelle der Ionenradien. — 27) W. L. Bragg, Phil. Mag. Aug. **1920**, 169. — 28) P. Niggli, Zeitschr. f. Krist. **56**, 12, 167 (1921). — 29) A. O. Rankine, Phil. Mag. **40**, 516 (1920). — 30) Das benutzte Material ist entnommen: a) P. Groth, Chem. Kristall. I u. II; b) Derselbe, Zitat siehe Anmerk. 6; c) P. Niggli, Lehrbuch der Mineralogie, Berlin 1920. — 31) P. Groth, l. c., S. 300. — 32) W. Nernst, l. c., S. 187. — 33) B. Goßner, Zeitschr. f. Krist. **38**, 133 (1902). — 34) Staigmüller, Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 245 (1902). — 35) Günther-Schulze, Zeitschr. f. Physik **5**, 324 (1921).

(Fortsetzung des Berichtes folgt.)

ÜBER DIE KOHLENOXYD-SAUERSTOFFKETTE MIT GLAS ALS ELEKTROLYT.

Von *Hartmut Kallmann*.

(Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.)

Die EK der stromliefernden Reaktion $2\,CO + O_2 \rightleftarrows 2\,CO_2$ bei Temperaturen zwischen 400° und 500° C mit Glas als Elektrolyt ist schon von Haber und Moser[1]) untersucht und gleich dem theoretischen Wert gefunden worden. Die erneute Untersuchung in einem großen Druckbereich wurde unternommen, weil gelegentliche Beobachtungen erwünscht erscheinen ließen, die Bedingungen genauer zu kennzeichnen, die für die Einstellung des thermodynamischen Wertes innezuhalten sind. Während die frühere Untersuchung bei gewöhnlichem Druck vorgenommen worden war, wurde jetzt vor allem bei Drucken von rund 70 mm gearbeitet, da bei diesen Drucken die CO-Konzentration wesentlich größer gewählt werden konnte, ohne daß sich CO unter Kohleabscheidung in CO_2 umsetzt.

Benutzte Methode.

Es wurde zu Vorversuchen bei Atmosphärendruck die Habersche Anordnung benutzt. Zu den Messungen bei geringeren Drucken wurde folgender Apparat benutzt, der im wesentlichen nur eine Modifikation der Haberschen Apparatur darstellt. Die zur Messung verwendete Gasmischung wurde in der 1 Liter fassenden Glaskugel *a* (Fig. 35) hergestellt. Aus dieser wurde durch das Kapillarrohr *b* das Gas in das im elektrischen Ofen geheizte Glasgefäß *c* gesaugt, dessen Boden als Elektrolyt benutzt wurde. Demgemäß war der Boden der Glasröhre *c* außen und innen platiniert. Die Gasmischung wurde dann durch das Rohr *d* abgesaugt. Die Glaskugel sowie das Meßgefäß *c* konnten mit einem Manometer verbunden werden. Als Elektroden wurden Platinbürsten benutzt, die auf die beiden Platinschichten aufgedrückt wurden[2]). Zwecks besserer Isolation waren die Platinzuführungen in Quarzröhren gelegt. Die Messung wurde dann wie bei Haber und Moser so durchgeführt, daß abwechselnd CO/CO_2-Mischung und Sauerstoff in das Gefäß *c* geleitet und gegen

die äußere Luftelektrode gemessen wurde. Die algebraische Summe der beiden gemessenen Spannungen gibt die gesuchte EK.

Die Messungen.

Folgende Gase kamen zur Verwendung: CO_2 aus Marmor im Kippschen Apparat, CO aus Ameisensäure und heißer konzentrierter Schwefelsäure gewonnen und über Quecksilber aufgefangen; O_2 aus der Bombe entnommen, die 95 % O_2 (Rest N_2) enthielt. Die CO/CO_2-Mischung wurde erst in der Glaskugel *a* hergestellt. Es wurde CO_2 eingefüllt und der Druck am Manometer abgelesen. Dann wurde CO eingefüllt und der Druck wieder abgelesen. Ist die Zusammensetzung der Gase vor der

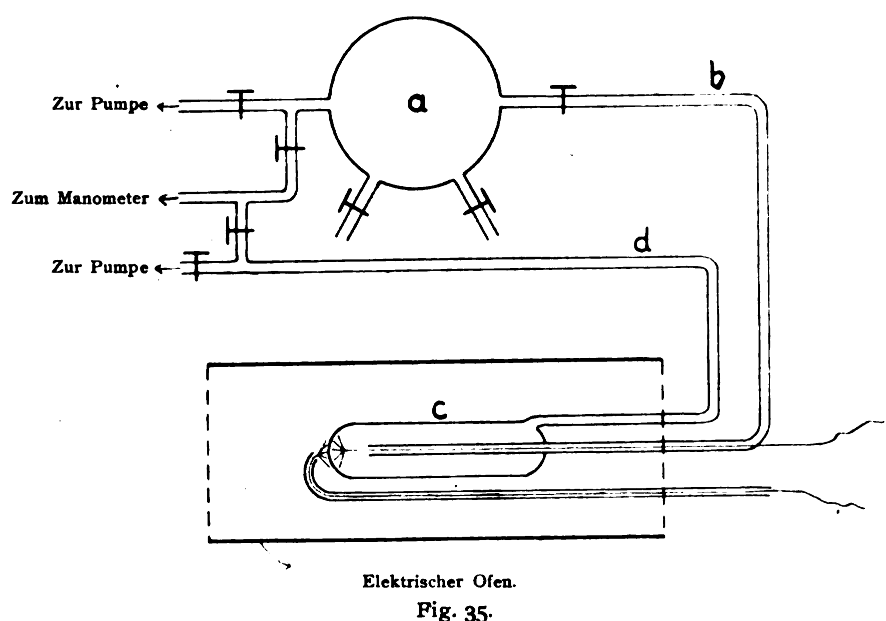


Fig. 35.

Einfüllung bekannt, so ergeben die beiden Druckablesungen das Verhältnis $\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}$. (p_{CO} = Partialdruck des CO; p_{CO_2} = Partialdruck des CO_2.)

Außerdem wurde bei den genaueren Messungen die Mischung selbst noch analysiert. Dem Gehalt der Mischung an CO ist durch das Gleichgewicht der Reaktion $2\,CO \rightleftarrows CO_2 + C$ eine obere Grenze gesetzt. Bei 500 °C und Atmosphärendruck sind rund 5 % CO im Gleichgewicht mit CO_2.

Also $\frac{p^2_{CO}}{p_{CO_2}} = K = \frac{0{,}0025}{0{,}95}$ (der Druck in Atmosphären gemessen).

Nun ist $p_{CO_2} = P - p_{CO}$, wenn P der bei der Messung herrschende Gesamtdruck ist. Rechnet man den Druck im Millimeter, so folgt für den größten Wert, den das Verhältnis $\frac{p_{CO}}{p_{CO_2}}$ bei dem Gesamtdruck P annehmen kann,

$$\frac{p_{CO}}{p_{CO_2}} = \frac{\sqrt{1+2P}-1}{1+P-\sqrt{1+2P}} = \frac{1}{\frac{P}{\sqrt{1+2P}}-1}.$$

Die Werte dieses Ausdruckes für verschiedene Drucke folgen in der Tabelle 1.

Solange nur mit der Wasserstrahlpumpe gearbeitet wurde, war dem Gehalt der Mischung an CO eine ziemlich tiefe Grenze gesetzt. Um zu noch höheren CO-Konzentrationen zu gelangen, wurde in das Rohr *d* eine Hg-Dampfstrahlpumpe geschaltet und das Gefäß *c* mit einem Mac-Leod verbunden.

Die Potentialmessung wurde mit Hilfe eines Normalelementes durch Kompensation an der Doppeldrahtbrücke ausgeführt.

Bevor ich die experimentellen Ergebnisse mitteile, soll erst noch die theoretische Formel, nach der sich die EK berechnet, bestimmt werden. Haber hat folgende Formel angegeben:

$$E = 1{,}139 - 0{,}0707 \lg \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}\, p_{O_2}^{1/2}} \quad . \quad . \quad (1)$$

Da seit der Aufstellung dieser Formel eine neue Bestimmung der spezifischen Wärme der an der Reaktion beteiligten Stoffe erfolgt ist, habe ich die Formel neu berechnet. Die Affinität der Reaktion

$$CO_2 \leftarrow CO + \frac{O_2}{2}$$

ist durch folgende Gleichung bekanntlich bestimmt:

$$A = RT\left(\ln K_p - \ln \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}\, p_{O_2}^{1/2}}\right).$$

K_p ist die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion, auf Partialdrucke bezogen.

A ist bekannt, wenn K_p als Temperaturfunktion bestimmt ist. Diese erhält man durch Integration der van 't Hoffschen Gleichung.

$$\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} = -\frac{Q_p}{RT^2}.$$

Tabelle 1.

P mm	$\frac{p_{CO}}{p_{CO_2}}$	Konzentration von CO %
760	0,053	5
330	0.075	7
200	0.105	9,5
100	0.152	13.2
50	0,216	17.8
10	0,558	35.8
5	0.87	43.9
1	2,7	73.0

Würde man die Temperaturabhängigkeit von Q_p bis zu sehr tiefen Temperaturen genügend genau kennen, so wäre K_p durch Integration der van 't Hoffschen Gleichung mit Benutzung der Nernstschen chemischen Konstante bestimmbar. Die Temperaturabhängigkeit von Q oder besser die der spezifischen Wärmen der beteiligten Gase, aus denen Q gewonnen wird, ist aber nicht bei tiefen Temperaturen exakt bekannt. Man integriert also diese Gleichung nur in einem Temperaturintervall, in dem Q genau bekannt ist, und bestimmt die Integrationskonstante aus einem bekannten Wert von K_p. Zwischen o und 2100 °C sind die spezifischen Wärmen aus den Messungen von Pier[3]) sehr genau bekannt. K ist von Nernst und Wartenberg[4]) und von N. Bjerrum[5]) zwischen 1000 und 3000 °C bestimmt. Zwischen o und 2000 °C folgt aus den Interpolationsformeln von Pier für die spezifische Wärme für Q folgende Temperaturabhängigkeit:

$$Q = 67451 + 3{,}197\,T - 3{,}45 \cdot 10^{-3}\,T^2 + 1{,}06 \cdot 10^{-6}\,T^3 - 10^{-10}\,T^4,$$

für K_p folgt dann

$$R \ln K_p = \frac{67481}{T} - 3{,}197 \cdot \ln T + 3{,}45 \cdot 10^{-3}\,T - 5{,}03 \cdot 10^{-7}\,T^2 + 3{,}3 \cdot 10^{-11}\,T^3 + I.$$

I bestimmt sich aus dieser Gleichung, wenn für K_p der Wert gesetzt wird, der sich z. B. bei T = 1478 °C aus den Nernst-Wartenbergschen Messungen ergibt[6]). Dann wird

$$I = -3{,}339.$$

Und für A ergibt sich bei 717 °C:

$$A = 51\,748 - 4{,}5 \ln \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}\, p_{O_2}^{1/2}},$$

oder auf Volt umgerechnet:

$$E = 1{,}118 - 0{,}0707 \lg \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}\, p_{O_2}^{1/2}}. \qquad (2)$$

Wie man sieht, ist der erhaltene Wert um nahezu 2 % kleiner als der von Haber angegebene. Benutzte man zur Bestimmung von I einen bei einer anderen Temperatur gemessenen Wert von K_p, wie sie N. Bjerrum angegeben hat, so würde der Wert von E noch ein wenig kleiner ausfallen. Der oben angegebene Wert von E erscheint so als Maximalwert. Größere Werte von E würden mit keinen der bei anderen Temperaturen gemessenen Dissoziationswerte der Kohlensäure in Einklang zu bringen sein, sofern man die von Pier[3]) angegebenen Formeln der spezifischen Wärme benutzt.

Experimentelle Ergebnisse.

Das Schema, nach dem die Messungen im allgemeinen vorgenommen wurden, war das folgende:

Während die Außenseite ständig von Luft umgeben war, wurde im Innern des Elementes zunächst auch Luft von Atmosphärendruck eingefüllt und festgestellt, ob zwischen innerer und äußerer Elektrode eine Spannungsdifferenz herrschte[7]).

Sodann wurde innen Sauerstoff eingeleitet und die Potentialdifferenz gegen außen gemessen. Dann wurde das O_2-Gas wieder durch Luft ersetzt, um zu sehen, ob irgendeine Veränderung mit den Elektroden vor sich gegangen war. Nunmehr wurde die CO/CO_2-Mischung eingefüllt und nach der Potentialmessung durch eine Mischung derselben Gase in anderer Konzentration ersetzt; dann wurde wieder das Sauerstoffpotential bestimmt und schließlich wieder Luft eingeleitet, um etwaige Veränderungen der Elektroden festzustellen.

Das Potential der Kette ergibt sich aus der algebraischen Summe des Sauerstoff- und des CO/CO_2-Potentials.

Zuerst wurden einige Versuche unternommen, bei der die CO/CO_2-Mischung unter Atmospärendruck stand. Die gefundenen Potentialdifferenzen stimmten bis auf weniger als 1 % mit den Werten, die Formel (2) liefert, überein.

Da Messungen mit CO-reichen Mischungen nur bei tiefen Drucken ausführbar sind, wurden die weiteren Messungen, um die Versuchsbedingungen konstant zu halten, fast durchgängig bei 70 mm Druck der CO/CO_2-Mischung ausgeführt. Sie boten zunächst größere Schwierigkeiten, die an dem Beispiel eines Versuches (Tabelle 2 u. 3) erörtert seien.

Tabelle 2.

	Mischung	Druck im Meßgefäß mm	Zusammensetzungen	Potential Volt
1.	O_2	800	95 % O_2	+ 0,065
2	CO/CO_2	70	5,98 % CO	— 0,978
3.	CO/CO_2	70	3,12 „ „	— 0,939
4	CO/CO_2	70	7,1 „ „	— 0,948
5	O_2	800	95 % O_2	+ 0,098

Tabelle 3.

Aus	E gemessen	E theoretisch	Differenz
1 — 2	1,043	1,034	— 0,009
1 — 3	1,004	1,014	+ 0,010
1 — 4	1,013	1,039	+ 0,026
2 — 5	1,076	1,034	— 0,032
3 — 5	1,037	1,014	— 0,023
4 — 5	1,046	1,039	— 0,007

Bei den Messungen wurde nun folgendes beobachtet. Benutzte man eine frische, d. h. eine noch nicht zu Messungen mit einer CO/CO_2-Mischung gebrauchte Elektrode, so stellte sich das zuerst gemessene Sauerstoffpotential sehr

rasch auf einen konstanten Endwert ein. Ersetzte man das O_2-Gas durch Luft, so zeigte sich keine Spannungsdifferenz zwischen innerer und äußerer Elektrode. Bei der nun eingeleiteten CO/CO_2-Mischung bestimmter Konzentration stellte sich ziemlich rasch ein konstanter Endwert der Spannung ein. Ersetzte man die erste CO/CO_2-Mischung durch eine zweite anderer Konzentration, so trat, ganz gleichgültig, ob die zweite Mischung CO-reicher oder ärmer war, eine augenblickliche starke Potentialabnahme[8]) ein; allmählich stieg die Spannung wieder bis zu einem konstanten Endwert an, der dem thermodynamisch aus der Aenderung des CO- und CO_2-Partialdruckes berechneten Werte um so näher lag, je mehr ein längeres Zuwarten bei der ersten Einstellung der Elektrode in Kohlenoxyd - Kohlensäuremischung vermieden war. Die Einstellungsgeschwindigkeit des Endwertes war bei der zweiten CO/CO_2-Beladung bedeutend geringer als bei der ersten. Bei einem dritten CO/CO_2-Gemisch zeigten sich dieselben Erscheinungen. Ließ man wieder O_2-Gas in das Gefäß, so ging auch die O_2-Potentialeinstellung langsamer vor sich als bei der ersten Messung.

Vor allem aber zeigte sich, daß das abgelesene O_2-Potential edler (sauerstoffartiger), im Falle des Versuches der Tabelle 2 um 0,033 Volt edler (sauerstoffartiger) war als bei der ersten Messung, obwohl die gleichen O_2-Konzentrationen zur Verwendung kamen. Ließ man dann Luft in das Innere treten, so zeigte sich die Innenelektrode gegen außen um genau oder fast genau denselben Wert, also im Falle der Tabelle 2, ebenfalls um 0,033 Volt edler. Durch das mehrfache längere Einwirken des CO/CO_2-Gemisches hat also die innere Elektrode eine dauernde Veränderung erfahren.

Diese zurückbleibende Spannung, deren Maximalwert 0,033 Volt niemals überschritt, blieb bei Beladung beider Elektroden mit Luft (oder O_2 oder auch H_2) während einiger Stunden konstant, nahm dann allmählich wieder ab, um bei tagelangem Zuwarten ohne Aenderung des Vorzeichens einen konstanten kleinen Wert (0,005 — 0,007 Volt) anzunehmen.

Kombiniert man die verschiedenen, in Tabelle 2 gegebenen Werte zu der EK der untersuchten Reaktion, so ergaben sich, wie Tabelle 3 zeigt, nur bei den Kombinationen 1 — 2 und 4 — 5 Werte, die untereinander und mit den aus Formel (2) erhaltenen annähernd übereinstimmen. Dies erklärt sich aus den eben mitgeteilten Beobachtungen. Die Werte 1 — 3, 1 — 4, 2 — 5, 3 — 5 dürfen gar nicht miteinander kombiniert werden, weil durch die mehrfache längere Einwirkung von CO/CO_2-Gemischen Veränderungen an der Elektrode vor sich gegangen waren. Um also untereinander vergleichbare und reproduzierbare Werte zu erhalten, muß man die Messung so vornehmen, daß die Einstellung des konstanten Wertes möglichst rasch vor sich geht; man muß also mit frischen Elektroden arbeiten, da schon in CO/CO_2-Mischung gebrauchte stets eine langsamere Einstellung zeigten. Auf diese Weise ist es möglich, die Messung so vorzunehmen, daß während ihres ganzen Verlaufes sicher keine wesentliche Veränderung an der inneren Elektrode auftritt.

Es wurde daher vor den maßgeblichen Messungen stets der Platinbelag des Glases chemisch entfernt und das Glas neu platiniert. Mit solchen frischen Elektroden stellte sich das CO/CO_2-Potential innerhalb einer halben Stunde ein. Seine Konstanz innerhalb 1 Millivolt oder weniger wurde noch $^1/_2$ Stunde lang kontrolliert. Die vor und nach der CO/CO_2-Messung vorgenommenen O_2-Messungen zeigten dann stets nur geringe Differenzen (kleiner als 0,005 Volt). Es wurde auf diese Weise festgestellt, daß in diesen Fällen nach der CO/CO_2-Messung die innere Elektrode noch keine bedeutende Veränderung erlitten hatte.

Messungen, die auf diese Weise durchgeführt waren, ergaben, wie Tabellen 4 u. 5 zeigen, eine ganz vorzügliche Uebereinstimmung mit Formel (2). Die Abweichungen betragen nur Bruchteile eines Prozentes.

Tabelle 4.

	Substanz	Gehalt	Gemessenes Potential Volt
1.	CO/CO_2	82,7 % CO	— 0,996
2.	CO/CO_2	4,34 „ „	— 0,977
3.	O_2	95 „ O_2	+ 0,048

Tabelle 5.

Aus	Gemessene EK	Wert nach Formel (2)
1 — 2	1,044	1,043
2 — 3	1,025	1,022

Es wurde nun versucht, die Gültigkeit der Formel (2) auch bei noch höheren CO-Konzentrationen zu prüfen. Dabei zeigte sich zunächst, daß man mit dem Druck nicht zu tief heruntergehen darf. Die zunächst gemessenen Sauerstoffpotentiale verhielten sich anfänglich ganz normal. Bei einem Druck von ungefähr $^1/_{50}$ mm Hg trat aber plötzlich ein starkes Sauerstoffpotential von 0,8 Volt im Innern auf. Sobald diese Spannung auftrat, war die Elektrode auch bei höheren Drucken für einige Stunden unbenutzbar.

Die Messungen wurden daher bei einem Druck von 1 mm Hg und nahezu 50 % CO-

Gehalt ausgeführt. Da sich das CO/CO_2-Potential bei diesen Drucken nur sehr langsam einstellte, wurde bis zu seiner endgültigen Ablesung sehr lange gewartet (etwa 15 Stunden). Die Kombination dieses CO/CO_2-Potentials mit dem O_2-Potential, das vor der CO/CO_2-Füllung gemessen war, gab stets kleinere Werte, als der Formel (2) entsprachen; die Kombination mit dem nach der CO/CO_2-Messung ermittelten O_2-Potential ergab hingegen wieder nahezu die theoretischen Werte.

Die Ergebnisse einer Messung zeigen die Tabellen 6 u. 7. Der zweite gefundene Wert ist nur 0,9 % kleiner als der aus Formel (2) erhaltene.

Tabelle 6.

	Mischung	Druck mm	Gehalt	Potential Volt
1	O_2	878	95 % O_2	+ 0 0896
2.	CO/CO_2	1	42 „ CO	— 0.985
3.	O_2	920	95 „ O_2	+ 0,115

Tabelle 7.

Aus	Gemessene EK	Theoretischer Wert
1 — 2	1,0746	1 109
2 — 3	1,100	1 110

In dem gesamten untersuchten Druckbereich wird also eine gute Uebereinstimmung mit dem theoretischen Wert erzielt. Gelegentlich auftretende Abweichungen von ± 3 % haben ihren Grund darin, daß zwischen den einzelnen Messungen durch längeres Einwirken der CO/CO_2-Mischung Veränderungen an der Elektrode vor sich gehen. Diese Abweichungen werden besonders bei tiefen Drucken leicht beobachtet, weil bei ihnen die Einstellungsgeschwindigkeit gering ist. Das Wesen der Elektrodenveränderungen wird durch die angestellten Versuche nicht näher aufgeklärt. Vermutungsweise darf ausgesprochen werden, daß das gemessene CO/CO_2-Potential nicht von der einfachen Beladung des Platins mit CO und CO_2, sondern von einer chemischen Veränderung des Metalles durch diese beiden Gase herrührt, die bei wiederholter und längerer Einwirkung derselben nicht vollständig umgekehrt verläuft.

Zum Schluß möchte ich Herrn Geheimrat Haber für das Interesse, das er für vorliegende Untersuchung zeigte, meinen besten Dank aussprechen.

Berlin-Westend, den 28. Oktober 1921.

1) Z. f. Elektroch. 11, 593 (1905). — 2) Die Platinierung des Gefäßbodens wurde in folgender Weise ausgeführt. Nach Reinigung der Glasoberfläche wurde diese mit Flußsäure leicht eingeätzt. Die Flußsäure wurde mit KOH und destilliertem Wasser entfernt. Dann wurde in das Innere des Gefäßes ein Tropfen Platinchloridlösung gebracht und dieser wurde vorsichtig zur Trockne eingedampft und dann unter Wasserstoffeinleiten zu metallischem Platin reduziert. Auf der Außenseite wurde das Platinchlorid direkt in einer Wasserstoffflamme reduziert. — 3) Z. f. Elektroch. 16 897 (1910). — 4) Zeitschr. f. physik. Chemie 56, 548 (1906) — 5) Ebenda 79, 513 (1912). — 6) Dieser Wert ist auch in neuester Zeit von Fräulein Langen (Z. f. Elektroch. 25, 25 [1919]) benutzt worden. — 7) Luft wurde für die Messungen stets ohne besondere Reinigung und Trocknung aus dem Laboratoriumsraume genommen. Sauerstoff wurde stets aus einer Stahlflasche mit analysiertem Inhalt, durch $CaCl_2$ getrocknet, verwendet. Wegen dieser Verschiedenheit ist auf die Potentialdifferenz Luft/Sauerstoff keinerlei Gewicht zu legen, und die später mitgeteilten Zahlen eignen sich nicht zum Vergleich mit dem thermodynamischen Wert der entsprechenden Sauerstoffkonzentrationskette. — 8) Unter Potentialabnahme der CO/CO_2-Elektrode wird verstanden, daß sie edler oder, anders gesagt, sauerstoffartiger wurde; entsprechend bedeutet Anstieg ihres Potentials das Gegenteil.

(Eingegangen: 3. November.)

DIE ABHÄNGIGKEIT DER BASENGLEICHGEWICHTE IM PERMUTIT VON DER KONZENTRATION DER UMGEBENDEN LÖSUNG.

Von *A. Günther-Schulze*.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Die Frage der Abhängigkeit der Verteilung zweier Basen zwischen Permutit und umgebender wässeriger Lösung von der Konzentration der letzteren ist durch die bisher veröffentlichten Untersuchungen noch nicht genügend geklärt. Während im allgemeinen bei Permutituntersuchungen ein gegebenes Basenverhältnis in der Lösung zugrunde gelegt und das sich damit ins Gleichgewichtsverhältnis setzende Basenverhältnis in Permutit ermittelt wird, führt hier der entgegengesetzte Weg, der von einem konstanten Basenverhältnis im Permutit ausgeht, und die im Gleichgewicht mit diesem konstanten Basenverhältnis des Permutits befindlichen, je nach der Konzentration veränderlichen Basenverhältnisse in der Lösung ermittelt, zu übersichtlicheren Ergebnissen. Die Frage wird also folgendermaßen formuliert:

Das Verhältnis zweier Basen im Permutit sei gegeben und konstant. Wie ist das Verhältnis der beiden Basen in der umgebenden Lösung mit der Konzentration dieser Lösung zu ändern, wenn das Gleichgewicht zwischen Lösung und Permutit bestehen bleiben soll?

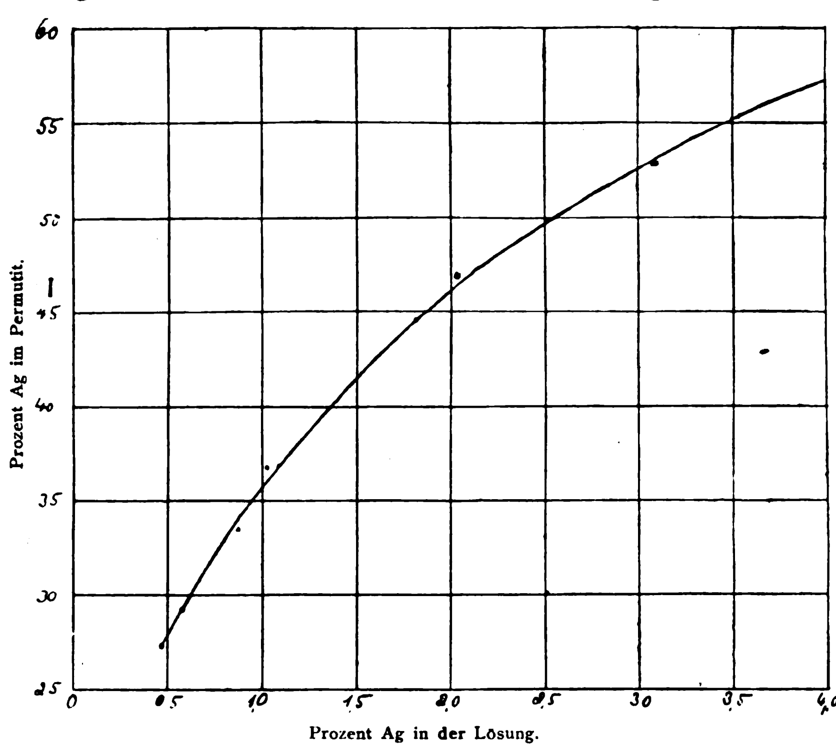
Nach dem Massenwirkungsgesetz ist folgendes zu erwarten:

1. Sind die Basen beide gleichwertig, so ist das Gleichgewichtsverhältnis in der Lösung von ihrer Konzentration unabhängig.

2. Ist die eine Base A zweiwertig, die andere, B, einwertig, so ist das Gleichgewichtsverhältnis A/B proportional der Konzentration der Lösung.

3) Ist die eine Base A dreiwertig, die andere, C, einwertig, so ist das Gleichgewichtsverhältnis dem Quadrat der Konzentration proportional.

Diese Folgerungen sind bereits von Rothmund und Kornfeld[1]) gezogen und durch einige Messungen belegt, die zeigen, daß bei



Basengleichgewicht Ag:NH_4 zwischen Permutit und 0,5 n. Lösungen nach Versuchen von Rothmund und Kornfeld. — Die Prozente sind auf Gesamtbasengehalt bezogen.

Fig. 36.

Verdünnungen auf das Elffache Aenderungen im Gleichgewicht vorkommen, die bei zwei einwertigen Basen zwischen 4 und 14 % und bei zwei zweiwertigen Basen um 15 % herum liegen, während bei ein-zweiwertigen Basen beträchtlich größere und bei ein-dreiwertigen Basen sehr große Aenderungen beobachtet wurden. Rothmund und Kornfeld geben selbst an, daß eine vollständige Unabhängigkeit von der Verdünnung beim Austausch gleichwertiger Ionen nicht vorhanden sein kann, weil die Salze niemals vollkommen dissoziiert sind und die Aenderung der Dissoziation der beiden Salze mit der Verdünnung verschieden sein wird. Auf eine Ermittlung der Ionenkonzentration gehen Rothmund und Kornfeld nicht ein. Diese ist von Ramann und Junk[2]) ausgeführt, leider aber nicht richtig. Beispielsweise geben Ramann und Junk an:

Normalität der Lösung.

Salz		Ionen	
$MgCl_2$	KCl	Mg	K
0,05	0,95	0,04	0,721

Das sind aber die Ionenkonzentrationen, die sich bei Mg und K einstellen würden, wenn das andere Salz nicht vorhanden wäre. Die gegenseitige Beeinflussung des Dissoziationsgrades zweier Salze mit gemeinsamem Anion haben Ramann und Junk außer acht gelassen. Da in einem Falle, wie bei dem erwähnten, diese gegenseitige Beinflussung sehr groß ist und die Dissoziation des $MgCl_2$ durch die gleichzeitige Anwesenheit eines Ueberschusses von KCl sehr weitgehend zurückgedrängt wird, stimmen die von Ramann und Junk mitgeteilten Ionenkonzentrationen nicht einmal der Größenordnung nach mit den wirklich vorhandenen überein.

In der vorliegenden Untersuchung ist für das System

einwertig-einwertig NH_4—Ag,
einwertig-zweiwertig NH_4—Cu,
einwertig-dreiwertig NH_4—La

systematisch untersucht, wie sich das Gleichgewichtsverhältnis der Basen in der Lösung bei gegebenem Gleichgewichtsverhältnis im Permutit mit der Konzentration ändert. Eine Beziehung der gemessenen Werte auf Ionenkonzentrationen unterblieb, weil sich Ionenkonzentrationen zur Zeit noch nicht mit Sicherheit ermitteln lassen. Als Gleichgewichtsverhältnis in dem Permutit wurde für

NH_4—Ag . . . . . . { 50 % Ag, 50 „ NH_4,

NH_4—Cu . . . . . . { 33,33 % Cu, 66,67 „ NH_4,

NH_4—La . . . . { 4 % La, 96 „ NH_4

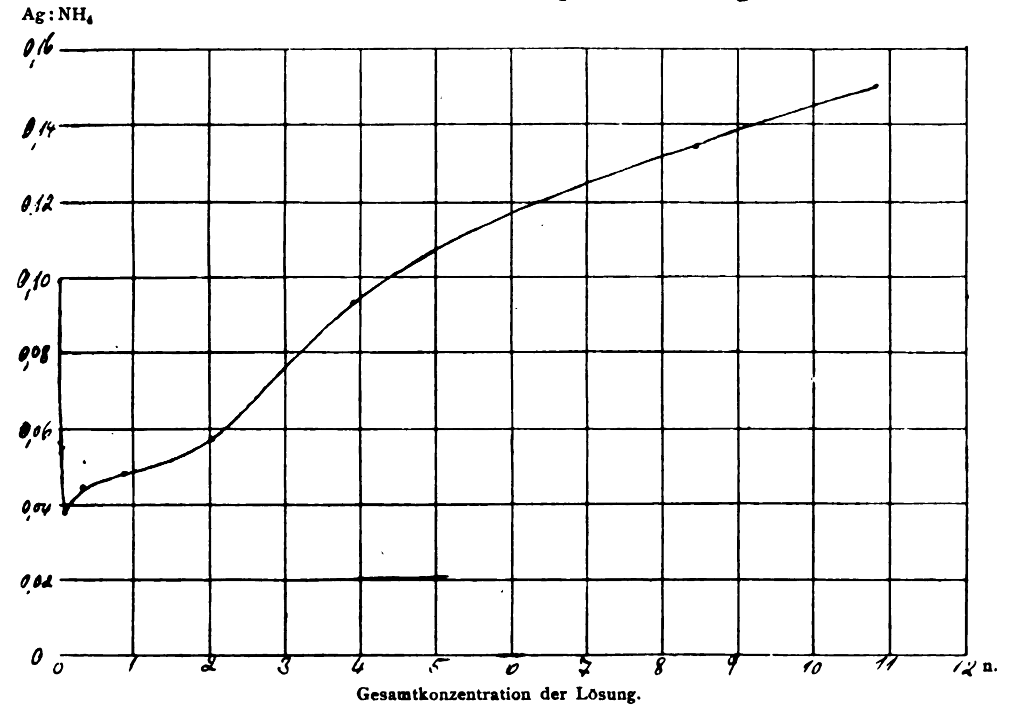
angesetzt. Nachdem durch Vorversuche der ungefähre Gang der Gleichgewichtsverhältnisse festgestellt war, wurden die Lösungen so angesetzt, daß die angegebenen Gleichgewichtsverhältnisse im Permutit möglichst erreicht wurden.

Kleinere Abweichungen wurden bei La und Cu durch lineare Interpolation ausgeglichen, die

bei den angewandten geringeren Konzentrationen von Cu und La im Permutit bei nicht zu großen Abweichungen noch zulässig ist.

Bei Ag konnten genaue Umrechnungsfaktoren aus den von Rothmund und Kornfeld ausgeführten Messungen des Gleichgewichtes Ag—NH_4 im Permutit in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis der beiden Basen in der Lösung bei Verwendung 0,5 n. Lösungen berechnet werden. Dazu wurden die Messungen von Rothmund und Kornfeld in die in Fig. 36 wiedergegebene Form gebracht. Aus der Kurve der Fig. 36 ergibt sich unmittelbar der Umrechnungsfaktor für in der Nähe von 50 % Ag im Permutit liegende Konzentrationen.

War beispielsweise das Verhältnis Ag zu NH_4 bei einer Ag-Konzentration im Permutit



Gleichgewichtsverhältnis Ag : NH_4 in der Lösung in Abhängigkeit von ihrer Gesamtkonzentration bei konstantem Verhältnis Ag : NH_4 = 1 : 1 im Permutit.

Fig. 37.

Tabelle 1.

$Ag^{\cdot}$—$NH_4^{\cdot}$. Anion: NO_3'.

Benutzte $(NH_4)_2$-Per-Menge, lufttrocken g	Menge der Lösung ccm	Gesamt-normalität der Lösung n.	Ag:NH_4-Lösung	Ag im Per %	Umrechnungs-faktor für 50 % Ag	Ag:NH_4 in Lösung umgerechnet auf 50 % Ag_2Per
20	100	11,3	0,0766	39,6	1,96	0,1497
2	10	8,45	698	39,8	1,92	0,1342
20	250	3,91	673	44,8	1,38	0,0931
20	500	2,03	633	51,6	0,902	0,0571
20	500	0,889	593	53,2	0,813	0,0482
20	500	0,344	573	53,5	0,796	0,0449
8	1000	0,112	610	58,1	0,610	0,0372
20	500	0,0980	544	54,7	0,729	0,0397
2	1000	0,0736	591	51,1	0,935	0,0552
1	1000	0,0449	557	50,7	0,956	0,0531
1	2000	0,0224	566	50,0	1,000	0,0566
8	2000	0,0100	845	47,5	1,178	0,0997

Tabelle 2.

$Cu^{\cdot\cdot}$—$NH_4^{\cdot}$. Anion: NO_3'.

Benutzte $(NH_4)_2$Per-Menge, lufttrocken g	Menge der Lösung ccm	Gesamt-normalität der Lösung n.	Cu:NH_4-Lösung	Cu im Per %	Cu:NH_4 in Lösung umgerechnet auf 33,3 % Cu Per
20	100	11,5	0,122	28,8	0,1407
20	250	4,56	0,122	28,5	0,1427
20	500	2,15	0,119	31,1	0,1279
20	500	0,941	0,111	34,0	0,1092
20	500	0,365	0,0984	36,0	0,0913
20	500	0,100	0,0632	37,6	0,0561
100	5000	0,0347	0,0351	34,4	0,0340
100	5000	0,00693	0,0106	34,6	0,0102

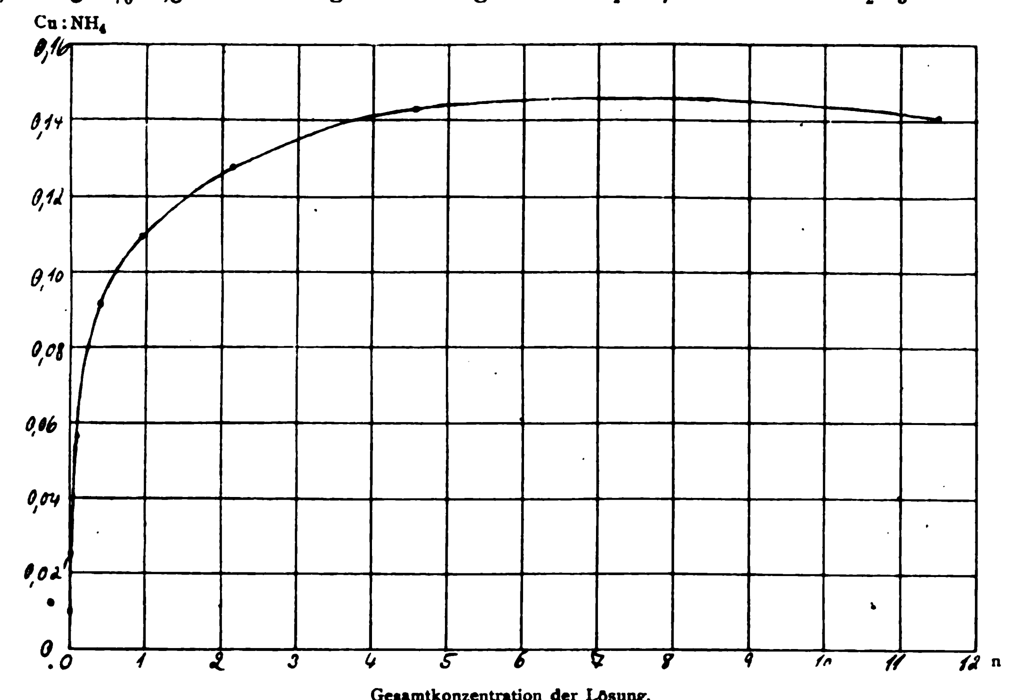
Tabelle 3.

$La^{\cdot\cdot\cdot}$—$NH_4^{\cdot}$. Anion: NO_3'.

Benutzte $(NH_4)_2$ Per-Menge, lufttrocken g	Menge der Lösung ccm	Gesamt-normalität der Lösung n.	La:NH_4-Lösung	La im Per %	La:NH_4 in Lösung umgerechnet auf 4 % La_2 Per_3
20	100	10,4	0,1471	5,60	0,105
20	500	4,86	0,1890	3,45	0,220
20	50	1,81	0,1681	1,85	0,365
20	200	0,931	0,1353	2,59	0,209
20	500	0,332	0,1113	4,71	0,0960
20	500	0,208	0,0667	7,79	0,0557
10	200	0,0522	0,0137	6,02	0,00908

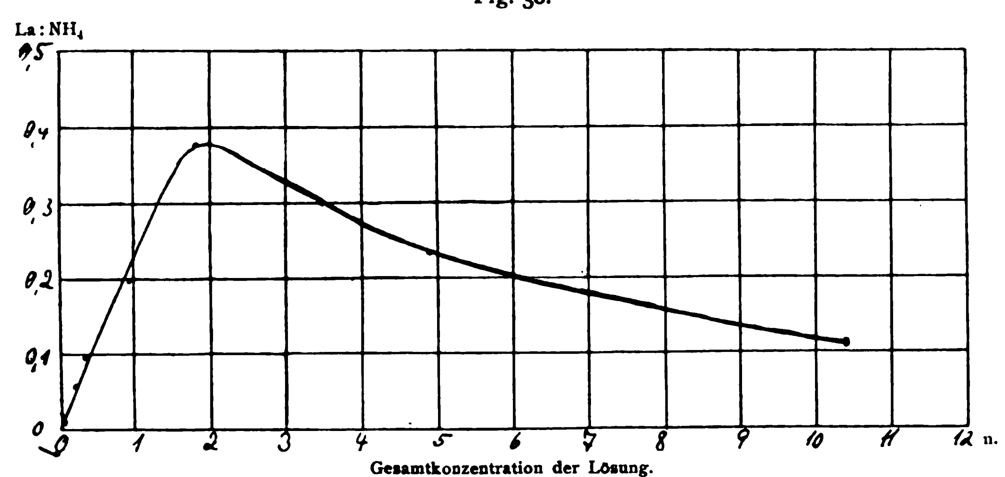
von 45 % = a gefunden worden, so ergab die Kurve der Fig. 36 für 45 % Ag_2 Per 1,86 Millimol Ag, für 50 % 2,56 Millimol Ag in Lösung.

Nach Eintritt des Gleichgewichtes wurde in den Lösungen das Ag als Chlorid, das Cu elektrolytisch als Kupfer, das La als La_2O_3 bestimmt. Aus diesen Bestimmungen ergaben sich die in dem Permutit eingewanderten Mengen der drei Basen, die äquivalenten ausgewanderten NH_4-Mengen und damit der Gehalt der Lösung an NH_4, so daß die gesuchten Basenverhältnisse berechnet werden konnten. Die aus dem Permutit ausgewanderten NH_4-Mengen waren stets klein gegen die von vornherein in der Lösung befindlichen NH_4-Mengen. Die Tabellen 1—3 (siehe S. 87) und die Fig. 37—39 enthalten die Ergebnisse.



Gleichgewichtsverhältnis Cu : NH_4 in der Lösung in Abhängigkeit von ihrer Gesamtkonzentration bei konstantem Verhältnis Cu : NH_4 = 1 : 2 im Permutit.

Fig. 38.



Gleichgewichtsverhältnis La : NH_4 in der Lösung in Abhängigkeit von ihrer Gesamtkonzentration bei konstantem Verhältnis La : NH_4 = 4 : 96 im Permutit.

Fig. 39.

Also ist das Gleichgewichtsverhältnis Ag : NH_4 bei 50 % Ag_2 Per

$$= \frac{2{,}56}{1{,}86} \cdot a$$

Der Permutit wurde in der Korngröße feinen Sandes verwendet. Zur Einstellung des Gleichgewichtes wurde ihm unter häufigem Schütteln je nach der Flüssigkeitsmenge 2—10 Tage Zeit gelassen. Die Temperatur bei den Versuchen betrug etwa 22° C.

Die Frage, ob die Kurven mit den eingangs besprochenen Forderungen des Massenwirkungsgesetzes im Einklang sind, läßt sich ohne weiteres nur bezüglich einer Folgerung aus dem Massenwirkungsgesetz beantworten. Nach diesem muß nämlich bei ein-zweiwertigen und ein-dreiwertigen Basen das Gleichgewichtsverhältnis zugleich mit der Konzentration Null werden, während es bei ein-zweiwertigen Basen nicht Null werden darf. Die Kurven zeigen, daß diese Forderung erfüllt ist.

Ehe sich weitere Schlüsse ziehen lassen, wäre eine Ermittlung der Ionenkonzentrationen der verschiedenen benutzten Lösungen erforderlich. Die Ermittlung der Ionenkonzentrationen der Kationen einer Lösung, die beispielsweise NH_4- und Cu-Ionen mit gemeinsamem Anion enthält, ist weder theoretisch hinreichend geklärt, noch experimentell wegen der vermutlich vorhandenen Kupferkomplexionen ausführbar. Es liegt deshalb nahe, das Problem umzudrehen. Da sich kein plausibler Grund dafür angeben läßt, weshalb das Massenwirkungsgesetz hier nicht erfüllt sein sollte, kann es für gültig angenommen werden. Dann gäben die Fig. 37 bis 39 Aufschlüsse über das Verhältnis der Ionenkonzentrationen in Abhängigkeit von der Verdünnung der Lösung.

So zeigt sich beispielsweise für Ag, daß das Verhältnis der Ionenkonzentration von Ag und NH_4 durchaus nicht von der Verdünnung der Lösung unabhängig ist, sondern sich mit ihr ziemlich beträchtlich ändert, obwohl $AgNO_3$ und NH_4NO_3, jedes für sich betrachtet, bei gleichen Konzentrationen nahezu gleich weit dissoziiert erscheinen. Ich möchte jedoch nicht unterlassen, hier darauf hinzuweisen, daß es mir nicht vollständig sicher erscheint, ob der erste starke Abfall der Ag-Kurve bei sehr geringen Konzentrationen reell ist. Es wäre immerhin möglich, daß bei diesen großen Verdünnungen, also sehr geringen Silbermengen, eine etwaige Adsorption des Ag an die Oberfläche des Permutit zu Störungen führte.

Bei Cu und noch mehr bei La lassen die Kurven erkennen, daß die Beeinflussung der Ionenkonzentration der beiden Kationen durch das NH_4 sehr groß ist. Die Cu-Kurve weicht stark von der vom Massenwirkungsgesetz für das Ionenkonzentrationsverhältnis geforderten geraden Linie, die La-Kurve noch viel mehr von der quadratisch nach oben gekrümmten Kurve ab. Weitere Folgerungen zu ziehen, erscheint müßig, solange die Fragen der Dissoziation und Komplexbildung noch so wenig geklärt sind. Eins folgt jedoch aus den Versuchen mit Sicherheit: Alle Untersuchungen über die Abhängigkeit der Basengleichgewichte im Permutit von den Basengleichgewichten der Lösung, die mit Gesamtkonzentrationen statt mit Ionenkonzentrationen arbeiten, vermögen keine Aufschlüsse über die die Gleichgewichte beherrschenden Gesetzmäßigkeiten zu bringen, da die Grundlage dieser Gesetzmäßigkeit die Ionenkonzentration in der Lösung nicht nur von der Gesamtkonzentration weitgehend abweicht, sondern sich auch mit dem Verteilungsverhältnis der Basen in der Lösung in unbekannter Weise ändert.

Die Lösung des Problems, wie die Gleichgewichtskonstanten mit den Eigenschaften der einzelnen Basen verknüpft sind, wird damit leider sehr in die Ferne gerückt.

---

1) Der Basenaustausch im Permutit, I, Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chemie **108**, 129 (1918); desgl., II, Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chemie **108**, 215 (1919). — 2) Basenaustausch der Silikate, III, Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. **114**, 90 (1920).

(Eingegangen: 4. November.)

DIE ERMITTLUNG DER SELBSTKOMPLEXBILDUNG IN WÄSSERIGEN LÖSUNGEN VON KUPFERSALZEN MIT HILFE DES PERMUTITS.

Von *A. Günther-Schulze*.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

I. Literaturübersicht.

Die Literatur über die Selbstkomplexbildung in Kupfersalzlösungen bis zum Jahre 1908 ist in dem Handbuch der anorganischen Chemie von Abegg zusammengestellt. Ich werde deshalb namentlich nur die von 1908 an erschienenen Arbeiten aufführen. Folgende vier verschiedenen Methoden haben zu der Vermutung geführt, daß in konzentrierten, wässerigen Lösungen von Kupfersalzen Selbstkomplexbildung besteht.

1. Vergleich des aus der Gefrierpunktsdepression berechneten van t'Hoffschen Koeffizienten i mit dem aus der Aequivalentleitfähigkeit sich ergebenden.

2. Die Messung der Ueberführungszahl des Cu.

3. Die Untersuchung der Farbenänderung oder genauer des Exstinktionskoeffizienten von Kupfersalzen bei Aenderung der Konzentration.

4. Messung der Abhängigkeit des elektrochemischen Potentials von der Konzentration

1.

Nach der ersten Methode ist beispielsweise nach Abegg bei $CuSO_4$ gefunden worden, daß

die osmotisch berechneten Werte von i schon bei mäßigen Konzentrationen rapide sinken und kleiner als 1 werden. Ferner unterscheiden sich die aus der Gefrierpunktsdepression und der Leitfähigkeit berechneten Werte von i mit zunehmender Konzentration immer mehr voneinander. Nach der Gefrierpunktsmethode sollte 0,25 n. $CuSO_4$-Lösung nahezu undissoziiert sein, während sie nach der Leitfähigkeitsmethode zu 27 % dissoziiert ist. Man hat daraus geschlossen, daß bei wachsender Konzentration eine immer größer werdende Bildung von Komplexionen stattfindet, indem sich vermutlich die Ionen $Cu^{\cdot\cdot}$ und SO_4'' mit neutralen Molekülen assoziieren, wobei allerlei Komplexionen wie

$$[Cu_2SO_4]^{\cdot\cdot},\ [Cu(SO_4)_2]'',\ [Cu_3(SO_4)_2]^{\cdot\cdot}$$

usw. entstehen.

Ferner hat man mit Hilfe osmotischer Methoden gefunden, daß die i-Werte gewisser Kupfersalze bei wachsender Konzentration zuerst ab- und später wieder zunehmen. Man hat daraus den Schluß gezogen, daß die Lösungsbestandteile mehr oder weniger mit den Molekülen des Lösungsmittels assoziiert sind, was mit zunehmender Konzentration eine Erhöhung der wahren Konzentration der osmotisch wirkenden Lösungsbestandteile, d. h. eine Vergrößerung der i-Werte zur Folge haben würde. Indem dieser vergrößernde Einfluß der abnehmenden Dissoziation und der wachsenden Komplexbildung entgegenwirkt, hat man darin eine Erklärung des Auftretens eines Minimums von i.

2.

Die Ueberführungszahl des Cu nimmt in $CuSO_4$-Lösungen mit zunehmender Konzentration stark ab. Bei $CuCl_2$ und $CuBr_2$ ist ihre Aenderung noch beträchtlich größer. Nachdem Kohlschütter[1]) bereits negative Ueberführungszahlen des Cu in $CuCl_2$-Lösungen erhalten hatte, fand Denham[2]) durch genauere Untersuchungen, daß die Ueberführungszahl des Cu in 2,6 n. $CuBr_2$ und 4,5 n. $CuCl_2$-Lösungen Null, bei höherer Konzentration negativ wird und bis in die Nähe von —1 hinuntergeht. Watkins und Denham[3]) bestätigten diese Untersuchungen und dehnten sie auf verschiedene Temperaturen aus.

3.

Die Farbenänderung von Kupfersalzen mit der Konzentration ist wiederholt untersucht worden. Zuerst haben Donnan, Bassett und Fox[4]) sowie Kohlschütter[5]) daraus auf eine zunehmende Komplexbildung der Ionen geschlossen. Sehr umfangreiche und sorgfältige Untersuchungen des Absorptionsspektrums von Kobalt- und Kupfersalzen haben Jones und Uhler[6]) ausgeführt. In ihrer Veröffentlichung ist eine große Anzahl Photographien von Absorptionsspektren wiedergegeben.

Ferner ist der Exstinktionskoeffizient von Kupfersalzlösungen für die Wellenlänge 670 $\mu\mu$ von Garrett[7]) gemessen worden. Da dieser die für die Konzentrationszunahme und die damit verbundene Farbenänderung so charakteristische Zunahme der Absorption im blauen Teile des Spektrums völlig ignoriert und anscheinend auch die Untersuchung von Jones und Uhler nicht gekannt hat, ist seine Arbeit nur von geringerem Wert für das vorliegende Problem.

Jones und Uhler haben auch ausführlich den Einfluß des Zusatzes von Neutralsalzen auf die Absorptionsspektren untersucht und gefunden, daß Neutralsalze die Absorptionsbande im blauen Ende des Spektrums um so mehr nach Rot hin verbreitern, je stärker sie Wasser an sich reißen, während Salze, deren Wasserbindungsfähigkeit geringer ist als die des Kupfers, die Absorptionsbande schmaler werden lassen.

4.

Die älteren Messungen der elektrochemischen Potentiale zwischen Kupfersalzlösungen und Kupferelektroden hatten ergeben, daß die daraus abgeleitete Kupferionenkonzentration sehr viel langsamer steigt, als nach den Leitfähigkeitsmessungen erwartet werden sollte, woraus wieder auf eine mit der Konzentration zunehmende Komplexbildung geschlossen wurde. Nach Versuchen von Labendzinski[8]) soll diese Komplexbildung am größten beim Sulfat, am kleinsten beim Nitrat sein.

Besonders ausführliche Potentialmessungen sind von Poma und Patroni[9]) über den Einfluß von Neutralsalzen angestellt worden. Sie finden, daß der Zusatz von kleinen Mengen eines dasselbe Anion wie das Kupfersalz enthaltenden Neutralsalzes zunächst eine mit der Normalität des Neutralsalzes zunehmende Schwächung der Konzentration des Kupferions zur Folge hat. Bei weiterer Zunahme der Konzentration des Neutralsalzes jedoch wird diese Schwächung immer geringer, hört dann ganz auf und verwandelt sich schließlich in eine Verstärkung der Konzentration der Cu-Ionen, so daß es aussieht, als ob das zugesetzte Neutralsalz eine dissoziierende Wirkung auf das Kupfersalz ausübe. Je nach der Art des Neutralsalzes überwiegt bald der erste, bald der zweite Teil der Erscheinungen. Unter Umständen kann bei hoher Konzentration des Neutralsalzes die Konzentration der Cu-Ionen größer werden, als sie in dem ursprünglichen Kupfersalz ohne Neutralsalzzusatz war.

5.

Die Theorien, zu denen diese Messungen geführt haben, sind alle mehr oder weniger auf Vermutungen aufgebaut. Nach Kohlschütter



soll sich im Sinne Werners die Komplexbildung zugleich mit einem Wechsel des Hydratationszustandes vollziehen, z. B. bei $CuCl_2$ nach dem Schema

$$(Cu \cdot 4H_2O)^{\cdot\cdot} \rightarrow \left(Cu{Cl \atop 3H_2O}\right)^{\cdot} \rightarrow \left(Cu{2Cl \atop 2H_2O}\right)^{o} \rightarrow$$

$$\rightarrow \left(Cu{3Cl \atop H_2O}\right)' \rightarrow (Cu\,4Cl)''.$$

Die Komplexanionen $[CuCl_3H_2O]'$ und mehr noch $CuCl_4''$ sollen den Farbenumschlag von Blau in Grün und Gelb bei höheren Konzentrationen verursachen. Durch Zusatz leicht löslicher Chloride stark elektroaffiner Kationen, wie $CaCl_2$, LiCl, HCl, soll diese Komplexbildung verstärkt, durch Zusatz schwach elektroaffiner Kationen, wie $HgCl_2$ oder $CdCl_2$, geschwächt werden, woraus sich die beobachteten Farbenänderungen erklären würden. Auf einem etwas anderen Standpunkte stehen Jones und Uhler. Nach ihnen ist die Absorption ein Resonanzphänomen. Das absorbierende Medium muß ein elektrischer Oszillator sein und die größte Absorption bei der Eigenfrequenz dieses Oszillators stattfinden. Es erscheint ihnen nun die Annahme natürlich, daß die Eigenfrequenz des Oszillators durch die Natur des umgebenden Mediums stark beeinflußt wird, nicht nur durch die Aenderung der Viskosität, der Dielektrizitätskonstante usw., sondern auch durch die Kondensation von Wassermolekülkomplexen; wenn das mit einem gegebenen Oszillator verbundene Hydratwasser durch Anlagerung neuer Wassermoleküle an Masse zunimmt, so muß das die Schwingungen mehr und mehr dämpfen und daher die Absorptionsbande schmaler und schmaler machen. Nimmt dagegen der Umfang der Hydratation ab, so verbreitert sich das Gebiet der Absorption.

Diese in ihren Einzelheiten durch die neueren Anschauungen über den Absorptionsvorgang überholte Theorie läuft also in ihrem Wesen darauf hinaus, daß die Farbe der Kupfersalze von der Stärke der Hydratation der Ionen abhängt und daß demnach der Zusatz von Neutralsalzen, die selbst stark hydratisiert sind, die Farbe von Kupfersalzen dadurch ändert, daß die Neutralsalze den Kupfersalzen das Hydratationswasser mehr oder weniger wegnehmen.

Daneben soll aber auch Komplexbildung vorhanden sein.

Die meiste Beobachtung scheint mir die zuletzt von Poma und Patroni aufgestellte Theorie zu verdienen. Danach sind in Kupfersalzlösungen vorhanden:

a) wasserfreie $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen in sehr geringer Menge,

b) hydratisierte $[Cu(H_2O)_n]^{\cdot\cdot}$-Ionen,

c) Komplexionen.

Elektromotorisch wirksam sollen nach Poma und Patroni nur die wasserfreien $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen, nicht dagegen die hydratisierten Ionen sein.

Wird nun ein Neutralsalz mit gleichem Anion dem Kupfersalz zugesetzt, so geschieht dreierlei:

a) es bilden sich Komplexsalze,

b) der Dissoziationsgrad beider Salzarten wird herabgesetzt,

c) das Gleichgewicht

$$[Cu(H_2O)_n]^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Cu^{\cdot\cdot} + nH_2O$$

wird dadurch verschoben, daß das zugesetzte Neutralsalz Wassermoleküle für sich beansprucht und dem $[Cu(H_2O)_n]^{\cdot\cdot}$ wegnimmt, so daß die Zahl der wasserfreien Cu-Ionen steigt. In verdünnten Lösungen überwiegen bei Zunahme der Konzentration zunächst a und b, so daß die Konzentration der Cu-Ionen abnimmt. Später dagegen gewinnt c die Oberhand, so daß die Zahl der Cu-Ionen wieder steigt. Aehnliche Verhältnisse liegen bei der Zunahme der Konzentration reiner Kupfersalze ohne Mitwirkung von Neutralsalzen vor.

Faßt man die vorstehend mitgeteilten Versuche und Theorien zusammen, so läßt sich nur sagen: Daß bei Kupfersalzen mit zunehmender Konzentration nicht nur die Hydratation der Ionen sich ändert, sondern auch Ionenkomplexe sich bilden, erscheint wahrscheinlich. Welcher Art aber die Komplexe sind, läßt sich nur vermuten. Die Vermutungen laufen meistens auf die Bildung hochkomplexer Anionen hinaus.

II. Die Untersuchungsmethode.

Zu den angegebenen vier Methoden fügt die vorliegende Arbeit eine neue, auf der Verwendung des Permutits beruhende, die zwar nur über die Kationen etwas aussagt, dafür aber den großen Vorteil besitzt, hypothesenfreie Ergebnisse über die Art der in den Lösungen befindlichen Komplexkationen zu liefern.

Die Methode hat folgende Grundlage. Bringt man Permutit, der aus den ein starres Gerüst bildenden Anionen $(OAl_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 5H_2O)''$ und den leicht beweglichen beliebigen Kationen $2Me_I^{\cdot}$ besteht, in eine Lösung, die irgendwelche freien Kationen $Me_n^{\cdot}$ enthält, so wandern so lange $Me_n^{\cdot}$-Kationen aus der Lösung in den Permutit und äquivalente Mengen $Me_I^{\cdot}$-Kationen aus dem Permutit in die Lösung, bis Gleichgewicht eingetreten ist.

Die Gleichgewichtskonstante, welche angibt, wie das Aequivalentverhältnis zwischen zwei Basen in der Lösung mit dem Aequivalentverhältnis derselben Basen im Permutit zusammenhängt, ist in der Regel von 1 verschieden. Sind also zwei Basen in der Lösung z. B. im Verhältnis 1 : 1 vorhanden, so können sie in dem im Gleichgewicht mit dieser Lösung befindlichen Permutit in einem ganz anderen Ver-

hältnis vorhanden sein. Eine Gesetzmäßigkeit darüber, in welcher Weise die Gleichgewichtskonstante von der Art und dem Mischungsverhältnis der verschiedenen Ionen abhängt, hat sich noch nicht ermitteln lassen. Soweit die Untersuchungen reichen, scheinen jedoch ähnliche Ionen auch ähnliche Gleichgewichtskonstanten zu haben.

Wird also in eine Lösung, in der, um ein Beispiel herauszugreifen, nebeneinander die Kationen $Cu^{··}$ und $CuCl^{·}$ anwesend sind, Kaliumpermutit gebracht, so wandern nicht nur $Cu^{··}$-Ionen, sondern auch $CuCl^{·}$-Ionen so lange in den Permutit hinein und äquivalente Mengen $K^{·}$-Ionen aus dem Permutit heraus, bis das für jede der beiden Ionenarten charakteristische Gleichgewicht erreicht ist. Hierbei ist jedoch nach dem Vorstehenden nicht die Folgerung erlaubt, daß, wenn die Ionen $Cu^{··}$ und $CuCl^{·}$ beispielsweise im Verhältnis 1 : 1 in der Lösung vorhanden sind, sie nun auch in diesem Verhältnis in den Permutit einwandern müssen. Vielmehr läßt sich nur annehmen, daß das Verhältnis, in dem sie einwandern, nicht allzuweit von 1 : 1 abweicht. Quantitative Schlüsse lassen sich aus den Versuchsergebnissen also zur Zeit noch nicht ziehen.

Durch den angegebenen Ionenaustausch verschwindet aus dem Elektrolyten einerseits nicht nur Cu, sondern außerdem auch Cl; andererseits kommt aus dem Permutit nicht diejenige Menge K heraus, die bei der Annahme ausschließlicher Einwanderung zweibasiger $Cu^{··}$-Ionen errechnet wird, sondern eine geringere, da das $CuCl^{·}$-Ion auf 1 Atom Cu nur eine Ladung statt der zwei Ladungen des $Cu^{··}$-Ions mit sich führt. Die Lösung wird also, abgesehen von dem teilweisen Ersatz des Cu durch K, im ganzen verdünnter.

Also kann man durch die Untersuchung des Permutits oder auch der Lösung nach eingetretenem Gleichgewicht ohne weiteres finden, ob die Lösung nur Cu-Ionen oder ob sie auch CuCl-Ionen enthält.

Daß das Gleichgewicht eingetreten ist, ist dabei für die Untersuchung unwesentlich; sie läßt sich zu jedem beliebigen Zeitpunkt auch vor Erreichen des Gleichgewichtes ausführen, da sich der Basenaustausch stets in streng einander äquivalenten Mengen vollzieht.

Das sicherste Verfahren zur Ermittlung der Ionenarten scheint die Untersuchung des Permutits selbst zu sein, da die gesuchten Ionen in ihm gewissermaßen isoliert sind. Zwei Gründe sprechen jedoch gegen diese Methode, nämlich:

1. Der Opportunitätsgrund, daß Permutituntersuchungen viel mühsamer und langwieriger sind als Untersuchungen von Lösungen,

2. der viel schwerer wiegende Grund, daß man den Permutit, ehe man ihn untersuchen kann, von der Lösung vollständig befreien, also gründlich waschen muß. Dieses Waschen muß in einer Zeit erfolgen, die klein ist gegen die Austauschgeschwindigkeit der Basen. Das ist nun bei einem Körper, der so außerordentlich porös ist, wie der Permutit, vollständig unmöglich. Bei einem solchen Körper läuft das Waschen praktisch auf einen allmählichen Uebergang von der benutzten konzentrierten Lösung zu einer Lösung unendlicher Verdünnung hinaus. Während dieses Ueberganges setzt sich der Permutit zu einem unbestimmbaren Betrage mit den Ionen der verdünnten Lösungen ins Gleichgewicht. Es ergeben sich also undefinierte Verhältnisse. Die Untersuchung muß sich also auf die Lösungen erstrecken und kann Permutitanalysen nur zur qualitativen Bestätigung heranziehen.

In der Lösung eines Salzes CuR_2, wo R ein beliebiges einwertiges Säureradikal ist, können folgende drei Wirkungen des Eindringens des Permutits gemessen werden:

1. Die Abnahme a des Kupfergehalts der Lösung infolge von Einwanderung des Kupfers in den Permutit.

2. Der Gehalt b der Lösung an Kalium infolge der äquivalenten Auswanderung von Kalium aus dem Permutit.

3. Die Abnahme c des Gehaltes der Lösung an R durch Einwanderung von R in den Permutit in Komplexionen.

Zur Aufklärung der zu erwartenden Verhältnisse sind folgende extremen Fälle zu diskutieren:

A) I. Es sind nur $Cu^{··}$-Ionen vorhanden, dann ist

$$a = b,$$
$$c = 0,$$
$$a/b = 1,$$
$$a/c = b/c = \infty.$$

B) I. Es sind nur $[Cu \cdot n. H_2O]$-Ionen vorhanden; auch hier ist

$$a = b,$$

c aber wird negativ, weil die Konzentration der Lösung durch Verschwinden von Wasser in den Permutit zunimmt. Da aber stets Wasser in großem Ueberfluß verwandt wurde, ist die prozentische Aenderung der Konzentration so gering, daß sie kaum beobachtbar ist und nur bei einigen Versuchen als Korrektur eine Rolle spielt. Der Kristallwassergehalt des Permutits nimmt durch die Einwanderung von $[Cu \cdot n. H_2O]^{··}$ zu. Durch sorgfältige Analyse des Permutits läßt sich also die Frage entscheiden, ob die in der Literaturübersicht mitgeteilte Wernersche Auffassung des sukzessiven Ersatzes von vier Hydratmolekülen des Cu-Ions durch Cl in konzentrierten $CuCl_2$-Lösungen richtig ist. In der vorliegenden Arbeit ist diese Frage nicht weiter berührt. Im folgenden ist der Einfachheit halber nur von $Cu^{··}$-Ionen die Rede, unter denen also die hydratisierten Ionen mitzuverstehen sind.



C) I. Es sind nur $CuR^{\cdot}$-Ionen vorhanden. Dann entsprechen 2 $CuR^{\cdot}$-Ionen der Ladung nach einem $Cu^{\cdot\cdot}$-Ion; es ist also

$$a/b = 2.$$

Ferner verschwinden ebensoviel Aequivalente R aus der Lösung, wie Aequivalente K einwandern, also

$$b/c = 1,$$

ferner

$$a/c = 2.$$

Ergeben also die Versuche, daß

$$1 < \frac{a}{b} < 2,$$

oder

$$1 < \frac{b}{c} < \infty,$$

oder

$$2 < \frac{a}{c} < \infty,$$

so folgt, daß sowohl $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen als $CuR^{\cdot}$-Ionen in der Lösung vorhanden sind. Ob die Lösung außerdem noch höhere Komplexe enthält, läßt sich hier nicht angeben.

D) I. Es sind nur die höheren Komplexe $[CuR(CuR_2)]^{\cdot}$, entstanden durch Anlagerung eines Moleküls CuR_2 an das Ion $CuR^{\cdot}$, vorhanden. Man sieht ohne weiteres, daß dann

$$a/b = 4,$$
$$b/c = 3,$$
$$a/c = 4/3.$$

Ist also:

$$2 < \frac{a}{b} < 4,$$

oder

$$1 < \frac{b}{c} < 3,$$

oder

$$\frac{4}{3} < \frac{a}{c} < 2,$$

so folgt, daß außer einfacheren Ionen auch noch die Komplexe $[Cu^{\cdot}(CuR_2)]^{\cdot}$ vorhanden sind. Ob die Lösung noch höhere Komplexe enthält, läßt sich wiederum nicht angeben.

Weiter ist zu überlegen, welche Werte die Quotienten a/b, b/c, a/c annehmen, wenn entgegen der Voraussetzung auch einwertiges Kupfer, also Cuproionen und ihre Komplexe zugegen sind. Wir betrachten die extremen Fälle:

A) II. Es sind nur $Cu^{\cdot}$-Ionen vorhanden; dann wird bei dem angegebenen Rechnungsverfahren

$$a/b = 2$$
$$b/c = a/c = \infty.$$

B) II. Es sind nur $Cu \cdot CuR_2^{\cdot}$-Ionen, entstanden durch Anlagerung des Cuprimoleküls CuR_2 an das Cuproion Cu, vorhanden: dann wird

$$a/b = 4,$$
$$b/c = 2,$$
$$a/c = 8.$$

C) II. Es sind nur die Ionen $[Cu \cdot CuR]^{\cdot}$, entstanden durch Anlagerung eines Cupromoleküls an das Cuproion, vorhanden; dann wird

$$a/b = 4,$$
$$b/c = 1,$$
$$a/c = 4.$$

Während also im Falle der Cupriionen bei starker Komplexbildung, $(a/b = 4)$, $a/c = 4/3$ wird, bleibt beim Vorhandensein von Cuproionen bei starker Komplexbildung a/c sehr viel größer und liegt zwischen 8 und 4.

Ergibt demnach eine Messung gleichzeitig

$$2 < a/b < 4 \text{ und } a/c > 4,$$

so läßt sich mit Sicherheit folgern, daß in der Lösung auch Komplexe von Cuproionen vorhanden sind.

Endlich ist darauf hinzuweisen, daß das geschilderte Verfahren nicht die bei reinen Kupfersalzen vorliegenden Komplexe, sondern, da ja durch den äquivalenten Austritt von Kalium aus dem Permutit in die Lösung, in dieser stets KR vorhanden ist, das Verhalten von Kupfersalzlösungen bei Neutralsalzzusatz ergibt. Da aber dieser Neutralsalzzusatz stets geringer als das untersuchte Kupfersalz war (im Mittel betrug er etwa 32 % der Konzentration des Kupfersalzes) und nach den bisherigen Veröffentlichungen Neutralsalzzusatz ähnlich wirkt wie eine äquivalente Erhöhung der Konzentration der Lösung, so können die Ergebnisse ohne große Fehler auf die in den Tabellen angegebenen Ausgangskonzentrationen der reinen Kupfersalze bezogen werden.

Zur Kennzeichnung des Austauschvorganges bei einer komplexfreien Lösung möge zunächst der Austausch von Silber aus Silbernitratlösung gegen Kaliumpermutit gezeigt werden. 1 g $AgNO_3$ wurde zu 100 ccm gelöst, die Lösung mit 5 g lufttrockenem Kaliumpermutit versetzt, und nachdem Gleichgewicht eingetreten war, analysiert. Sie enthielt 0,05 Milliäquivalente Ag gegen 5,88 Milliäquivalente vor Zusatz des Permutits und 5,81 Milliäquivalente Kalium. Es waren also 5,83 Milliäquivalente Ag in den Permutit gegangen und 5,81 Milliäquivalente Kalium aus ihm herausgekommen; also

$$a/b = 1{,}003.$$

Die Abweichung von 1 liegt innerhalb der Versuchsfehlergrenzen.

III. Die Untersuchungen.

Bei den verschiedenen Kupfersalzen wurden teils a und b, teils a und c, teils alle drei Werte gemessen. Die Messungen wurden in folgender Weise ausgeführt:

1. Permutit wurde durch wochenlanges Behandeln mit täglich erneuter verdünnter K_2SO_4-Lösung in reinen Kaliumpermutit verwandelt



gründlich gewässert und luftgetrocknet. Sein Kristallwassergehalt war 3,69 Mol.

2. Von den untersuchten Kupfersalzen, die sämtlich von Kahlbaum bezogen waren, wurden möglichst konzentrierte Lösungen hergestellt. Ihr Kupfergehalt wurde elektrolytisch nach Abrauchen mit Schwefelsäure in schwefelsaurer Lösung ermittelt.

3. Von den hergestellten Mutterlösungen wurden durch Verdünnen Lösungen verschiedener Konzentration hergestellt und mit abgewogenen Mengen Permutit — in der Regel 10 g lufttrockenem Permutit — versetzt. Die Berührung dauerte bei konzentrierten Lösungen unter häufigem Schütteln einen Tag, bei den verdünntesten bis zu 18 Tagen. Ein Teil der Versuche wurde mit 5 g Permutit ausgeführt. Zum bequemeren Vergleich sind diese Versuche durch Multiplikation der ausgetauschten Basenmenge und der Volumina der Lösungen mit 2 auf 10 g umgerechnet.

4. Nach beendeter Einwirkung wurde die Lösung vom Permutit abfiltriert, wobei die zuerst durchgehende Lösung verworfen wurde. Sodann wurde, soweit erforderlich, ein die Elektrolyse störendes Säureradikal durch Abrauchen mit Schwefelsäure verjagt und der Gehalt der Lösung an Kupfer durch Elektrolyse bestimmt.

5. Bei sehr geringen Lösungsmengen wurde eine Korrektur dafür angebracht, daß der an der Luft 3,69 Mol enthaltende Permutit in der Lösung nach Einwanderung des Kupfers ungefähr 7,5 Mol Kristallwasser enthält, der Lösung also eine entsprechende Menge Wasser entzogen hatte.

6. Die nach elektrolytischer Fällung des Kupfers übrigbleibende Lösung wurde abgeraucht und der Rückstand bis zur Gewichtskonstanz geglüht und als K_2SO_4 gewogen.

7. Da Permutit in sauer reagierenden Lösungen eine nicht zu vernachlässigende Löslichkeit besitzt, ergibt sich infolge der Hydrolyse der Kupfersalze unter 6. eine zu große Menge K_2SO_4. Zur Ermittlung der erforderlichen Korrektur wurde folgendermaßen verfahren:

Nach der Wägung wurde das K_2SO_4 mit heißem Wasser behandelt und filtriert. Der auf dem Filter zurückbleibende unlösliche Rückstand wurde geglüht und als $Al_2O_3 \cdot 3\,SiO_2$ gewogen. Aus der Wägung wurde berechnet, wieviel Permutit in Lösung gegangen und wieviel K_2SO_4 noch außer dem $Al_2O_3 \cdot 3\,SiO_2$ von der unter 6. gewogenen Menge abzuziehen war. Der Betrag der angewandten Korrekturen ist in den Tabellen angegeben.

8. Bei den Lösungen von $CuCl_2$, $CuBr_2$ und $Cu(NO_3)_2$ wurde die Aenderung der Menge des Säureradikals R gemessen. Dabei wurde Cl und Br als AgCl und AgBr gewogen, während NO_3 nach dem im Lehrbuch von Treadwell angegebenen Verfahren als Nitronnitrat bestimmt wurde. Diese Methode erwies sich als bequem und ergab gute Resultate. In den im folgenden mitgeteilten Tabellen ist überall

v = Volumen der Lösung in Kubikzentimeter,

n_a = die Anfangskonzentration der Lösung in Normalitäten,

n_{Cu}, n_K = die Endkonzentrationen der Lösung an Cu und K in Normalitäten,

a = die in den Permutit eingewanderte Kupfermenge in Milliäquivalenten,

b = die aus dem Permutit ausgewanderte Kaliummenge in Milliäquivalenten,

c) die in den Permutit eingewanderte Menge des Säureradikals R in Milliäquivalenten,

η = der Ionenaustausch in Prozenten des maximalen, d. h. die aus dem Permutit ausgewanderte Kaliummenge geteilt durch die ursprünglich im Permutit insgesamt vorhandene Kaliummenge mal 100.

Bestimmungen von a und b.

Die Tabelle 1 zeigt eine merkliche Komplexbildung, die mit abnehmender Konzentration zunimmt, was wohl daran liegen dürfte, daß bei der schwachen Dissoziation des Cupriacetats die Neutralsalzwirkung des durch Auswanderung des Kaliums gebildeten CH_3COOK sehr groß ist, so daß die Dissoziation des Cupriacetats dadurch weitgehend zurückgedrängt und dabei die Komplexität auch wohl wesentlich geändert wird, und zwar bei verdünnteren Lösungen mehr als bei konzentrierteren, weil das Kaliumacetat in den verdünnteren Lösungen nach Tabelle 1 in größerer Menge vorhanden ist. Neben $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen sind also im Cupriacetat auch $[CuCH_3COOH]^{\cdot}$-Ionen in beträchtlicher Menge vorhanden. η ist nur gering (in stark dissoziierten Kupfersalzen steigt es auf über 70 %), weil Cupriacetat nur schwach dissoziiert und weniger löslich ist als die anderen Kupfersalze.

In der Tabelle 2 verhält sich die Komplexität bereits regelmäßig. Mit steigender Konzentration nimmt sie zu. η ist entsprechend der stärkeren Dissoziation des Formiates größer als beim Acetat; auch die Komplexbildung ist stärker. Neben $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen sind beträchtliche Mengen von $(CuHCOO)^{\cdot}$-Ionen vorhanden.

In der Tabelle 3 nimmt die Komplexität mit der Konzentration zu. Welche Ionen hier vorhanden sind, läßt sich nur vermuten, weil infolge der Zweiwertigkeit des Säureradikals die einfache Stufendissoziation $CuR_2 = CuR + R$ nicht in Frage kommt. Vielleicht liegen $(CuSO_4)^{\cdot}$- und $(CuSO_4)'$-Ionen vor. Der Permutit des Versuchs Nr. 1 wurde nach gründlichem mehrtägigen Wässern auf SO_4 untersucht. Er enthielt noch 3,1 Milliäquivalente SO_4.

In Tabelle 4 steigt die Komplexbildung mit der Konzentration sehr stark an. Die Ein-



Tabelle 1 (Cupriacetat)

Nr.	v ccm	n normal	n_{Cu} normal	n_K normal	a äq · 10^{-3}	b äq · 10^{-3}	Korr. in Prozenten von b	Versuchsdauer Tage	$\frac{a}{b}$	η %	Farbe des Per
1	50	0,763	0,489	0,248	13,7	12,4	0,8	1	1,106	27,5	blaugrün
2	100	0,0763	0,0374	0,0330	19,4	16,5	2,4	3	1,178	36,7	„

Tabelle 2 (Cupriformiat).

Nr.	v ccm	n normal	n_{Cu} normal	n_K normal	a äq · 10^{-3}	b äq · 10^{-3}	Korr. in Prozenten von b	Versuchsdauer Tage	$\frac{a}{b}$	η %	Farbe des Per
1	50	0,871	0,500	0,278	18,6	13,9	1,9	2	1,337	30,9	rein blau
2	500	0,0871	0,0446	0,0367	21,3	18,3	2,4	2	1,162	40,7	„ „

Tabelle 3 ($CuSO_4$).

Nr.	v ccm	n normal	n_{Cu} normal	n_K normal	a äq · 10^{-3}	b äq · 10^{-3}	Korr. in Prozenten von b	Versuchsdauer Tage	$\frac{a}{b}$	η %	Farbe des Per
1	50	2,28	1,54	0,54	36,8	27,0	0,4	1	1,363	60,0	rein blau
2	500	0,169	0,1074	0,052	30,8	26,0	2,2	2	1,185	57,8	„ „
3	5000	0,0264	0,0194	0,0068	34,8	33,9	12,5	9	1,028	75,3	„ „

Tabelle 4 ($CuCl_2$).

Nr.	v ccm	n normal	n_{Cu} normal	n_K normal	a äq · 10^{-3}	b äq · 10^{-3}	Korr. in Prozenten von b	Versuchsdauer Tage	$\frac{a}{b}$	η %	Farbe des Per
1	50	7,69	5,45	0,71	111,8	35,5	31,0	1	3,157	78,8	grün
2	500	0,461	0,342	0,071	59,6	35,5	10,4	1	1,680	78,8	blaugrün
3	5000	0,0461	0,0390	0,0058	35,7	28,9	8,6	8	1,236	64,1	blau

Tabelle 5 [$Cu(ClO_3)_2$].

Nr.	v ccm	n normal	n_{Cu} normal	n_K normal	a äq · 10^{-3}	b äq · 10^{-3}	Korr. in Prozenten von b	Versuchsdauer Tage	$\frac{a}{b}$	η %	Farbe des Per
1	40	7,21	6,18	0,63	40,8	25,0	13,7	2	1,632	55,6	blau
2	200	1,44	1,261	0,153	36,2	30,5	4,3	3	1,187	67,8	„
3	1 000	0,288	0,253	0,030 6	35,8	30,6	10,3	10	1,170	68,0	„
4	10 000	0,0288	0,0253	0,003 28	35,6	32,8	7,4	18	1,085	72,9	„

tragung der Werte in ein Koordinatensystem ergibt, daß bei der Konzentration 1,25 n.

$$a/b = 2$$

wird. Oberhalb dieser Konzentration sind also neben $Cu^{\cdot\cdot}$- und $CuCl^{\cdot}$-Ionen noch die Ionen $(CuCl \cdot CuCl_2)^{\cdot}$ vorhanden und erreichen bei der höchsten Konzentration offenbar große Beträge. Da nach dem Massenwirkungsgesetz keine der beteiligten Ionenarten sprungweise auftreten dürfte, wird die Bildung merklicher Mengen dieser höheren Komplexe schon unterhalb der Konzentration 1,25 n. beginnen.

Bei Versuch 1 geht weit mehr, bei Versuch 2 immer noch beträchtlich mehr Cu in den Permutit, als seine gesamte Aequivalentaustauschfähigkeit beträgt. Bei der höchsten Konzentration ist die $CuCl_2$-Lösung gelbgrün gefärbt. Dieselbe Farbe nimmt der Permutit an und behält sie auch nach gründlichem Wässern. Es scheint also die gelbgrüne Farbe durch die hochkomplexen Kationen $(Cu_2Cl_3)^{\cdot}$ bedingt zu sein. Welche komplexen Anionen außerdem vorhanden sind und welche Farbwirkung sie ausüben, muß dahingestellt bleiben.

Die bei $CuCl_2$ mit neu angesetzten Lösungen ausgeführten Bestimmungen von a und c sind weiter unten angegeben, ebenso die hier ausgeführten Permutitanalysen.

Tabelle 5 zeigt, daß bei $Cu(ClO_3)_2$ jedenfalls $(CuClO_3)^{\cdot}$-Ionen mit zunehmender Konzentration in zunehmendem Maße auftreten. Ob außerdem noch höhere Komplexe gebildet werden, ist fraglich. Jedenfalls ist die Komplexbildung hier weit geringer als bei $CuCl_2$.

Die umstehenden Versuche (Tabelle 6) zeigen, daß auch hier bei den höheren Konzentrationen große Mengen Cu in den Permutit einwandern. Ein Blick auf die Spalte b lehrt aber, daß hier außerdem Störungen vorliegen müssen; denn

bei Versuch 1 sind als ausgewanderte Mengen Kalium 54,1 Milliäquivalente gemessen, während im Permutit im ganzen nur 45,06 Milliäquivalente vorhanden sind. Dabei sind die unlöslichen Rückstände verhältnismäßig gering. Nun ist $Cu(NO_3)_2$ ziemlich beträchtlich hydrolytisch gespalten, so daß sich größere Mengen Permutit lösen können. Fällt nun das gelöste SiO_2 vor Beendigung des Versuches wieder aus, während das $Al(NO_3)_3$ in Lösung bleibt, so berechnen sich zu große Mengen K, ohne daß starke Rückstände auftreten.

Diese Erscheinungen bildeten den Anstoß für die folgenden Untersuchungen von a und c.

b) Messungen von a und c.

Aus dem Quotienten a/c ergibt sich, daß bei $Cu(NO_3)_2$ bei allen Konzentrationen jedenfalls $CuNO_3{}^{\cdot}$-Ionen vorhanden sind, daß aber nicht mit Sicherheit angegeben werden kann, ob noch höhere Komplexe bei der größten Konzentration vorkommen, denn sicher ist ihr Vorhandensein nur dann, wenn a/c unter 2 sinkt, was es in Tabelle 7 nicht tut.

Die Tabelle 8 bestätigt die durch die Ermittlung von a und b in Tabelle 4 gewonnenen Ergebnisse. Bei der größten Konzentration sinkt a/c unter 2; es sind also mit Sicherheit höhere Komplexe, $Cu_2Cl_3{}^{\cdot}$, vorhanden. Rechnet man hier nicht in Aequivalenten, sondern in Molen, so sieht man, daß mehr Cl-Atome in den Permutit hineingehen als Cu-Atome.

c) Bestimmungen von a, b und c.

In der Tabelle 9 liegt deutlich der unter B behandelte Fall der Anwesenheit von Cuproionen vor. a/b liegt bei den beiden größten Konzentrationen zwischen 2 und 4, während a/c zwischen 8 und 4 liegt, also sind höhere Komplexe auch von Cuproionen wie etwa $[Cu_2R]'$ oder $[Cu_2R_2]^{\cdot}$ bei den höheren Konzentrationen vorhanden. Auch bei der geringsten Konzentration zeigen die Versuche deutlich, daß neben $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen auch noch $Cu^{\cdot}$-Ionen in den Permutit einwandern; denn obwohl kein Br mehr in den Permutit hineingeht (c = 0), ist die in ihn einwandernde Kupfermenge doch deutlich größer als die auswandernde K-Menge.

Die Farbe des Permutits ist selbst bei der höchsten Konzentration, bei der das $CuBr_2$ eine tief braunrote Farbe hat, nicht braunrot, sondern schon im ersten Augenblick des Spülens gleich

Tabelle 6 $[Cu(NO_3)_2]$.

Nr.	v ccm	n normal	n_{Cu} normal	n_K normal	a äq·10^{-3}	b äq·10^{-3}	Korr. in Prozenten von b	Versuchsdauer Tage	$\frac{a}{b}$	η %	Farbe des Per
1	30	7,65	5,16	1,80	74,6	54,1	—	1	—	—	blau
2	100	3,29	1,75	0,412	54,2	41,2	—	4	—	—	„
3	500	0,429	0,359	0,064	35,3	32,0	—	5	—	—	„

Tabelle 7 $[Cu(NO_3)_2]$.

Nr.	v ccm	n normal	n_{Cu} normal	n_K normal	a	c		Versuchsdauer Tage	$\frac{a}{c}$	η %	Farbe des Per
1	30	7,98	5,21	1,80	73,2	24,6	—	2	2,98	—	blau
2	100	2,39	1,79	0,41	50,7	15,7	—	3	3,23	—	„
3	500	0,479	0,396	0,36	31,7	3,7	—	6	8,58	—	„

Tabelle 8 $(CuCl_2)$.

Nr.	v ccm	n normal	n_{Cu} normal	n_K normal	a	c		Versuchsdauer Tage	$\frac{a}{c}$	η %	Farbe des Per
1	30	7,69	2,32	1,20	151,2	100,0	—	3	1,512	—	grün
2	100	2,31	1,18	0,36	112,3	28,0	—	3	3,89	—	blaugrün
3	500	0,461	0,318	0,072	71,8	18,2	—	5	3,95	—	blau

Tabelle 9 $(CuBr_2)$.

Nr.	v ccm	n normal	n_{Cu} normal	n_K normal	a	b	c	Korr. in Prozenten von b	Versuchsdauer Tage	$\frac{a}{b}$	$\frac{a}{c}$	η %	Farbe des Per
1	40	9,09	6,24	0,92	115,6	36,7	24,2	33,8	3	3,150	4,78	81,5	grün
2	200	1,82	1,24	0,178	116,8	35,5	18,9	35,8	3	3,30	6,22	78,9	„
3	1 000	0,364	0,301	0,033	64,0	33,0	11,2	24,7	10	1,94	5,72	73,3	blaugrün
4	10 000	0,0364	0,0341	0,0030	31,4	30,2	0,0	9,2	18	1,040	∞	67,1	blau

grün. Die braunrote Farbe des $CuBr_2$ dürfte also nicht durch komplexe Kationen, sondern entweder durch Anionen oder durch Moleküle verursacht sein.

d) Gleichgewichtskurven.

Rothmund und Kornfeld[10]) und Ramann[11]) mit verschiedenen Mitarbeitern haben die Gleichgewichtsverteilungen zwischen Permutit und Lösung für eine ganze Anzahl Basenpaare gemessen. Da es sich dabei um Ionenreaktionen handelt, ist ohne weiteres ersichtlich, daß diese Verteilung bei Kupfer und Kalium völlig von der Art der benutzten Salze und Konzentrationen abhängt, da sich mit ihnen, wie aus den Versuchen hervorgeht, Zahl und Art der Ionen weitgehend ändern. Um aber wenigstens einen Anhalt für die hier maßgebenden Gleichgewichte zu gewinnen, wurde eine Versuchsreihe mit 1,154 n. $CuSO_4$-Lösung durchgeführt, indem gegebene Mengen Permutit mit steigenden Mengen dieser Lösung versetzt und die aus der Lösung verschwindenden Kupfermengen gemessen wurden. Da a/b bei 1,154 n. $CuSO_4$-Lösungen = 1,32 ist, wurde die ausgewanderte Kaliummenge durch Division der eingewanderten Kupfermenge mit 1,32 erhalten. Die Werte sind in der Tabelle 10 und Fig. 40 zusammengestellt. Der Verlauf der Gleichgewichtskurve ist für Permutit charakteristisch. Einige mit anderen 1,154 n.-Lösungen gemessenen Werte sind in der Fig. 40 eingetragen. Die zugehörigen Kurven würde man erhalten, wenn man durch die Punkte Kurven zieht, die der ausgezogenen Kurve ähnlich sind.

IV. Untersuchung des Permutits.

Einige gelegentliche Permutituntersuchungen sind bereits bei der Besprechung der Salze, mit deren Hilfe die Permutitproben hergestellt wurden, mitgeteilt worden.

Tabelle 10.
Lösung: 1,154 n. $CuSO_4$.

Versuch Nr.	Benutzte Permutitmenge g	Benutzte Lösungsmenge ccm	Kupfer in Prozenten der Gesamtbasenkonzentration im Permutit	in der Lösung
1	25	25	32,6	10,0
2	10	25	42,6	31,6
3	5	25	53,8	58,6
4	3	25	62,1	71,1
5	4	50	67,0	78,1
6	4	75	71,5	85,8
7	3	125	85,1	91,6

Bei konzentrierten Lösungen von $CuCl_2$, $CuBr_2$, $Cu(NO_3)_2$ und $Cu(ClO_3)_2$ trübt sich die Lösung nach dem Permutitzusatz und es entsteht ein feiner Permutitschlamm. Anzeichen dafür, daß dieser Schlamm durch teilweises Auflösen des Permutits durch Säure infolge hydrolytischer Spaltung der Salze und darauf folgendes Wiederausfallen der Kieselsäure entstände, ließen sich nicht finden. Die in der Lösung vorhandene K-Menge hatte normale Größe, während sie beim Auflösen merklicher Mengen Permutits [wie bei $Cu(NO_3)_2$ angegeben] hätte abnorm groß sein müssen. Ferner nimmt die Hydrolyse mit der Verdünnung stets beträchtlich zu. Würde also die Erscheinung auf der Wirkung der Hydrolyse beruhen, so müßte sie auch mit der Verdünnung zunehmen, was durchaus nicht der Fall

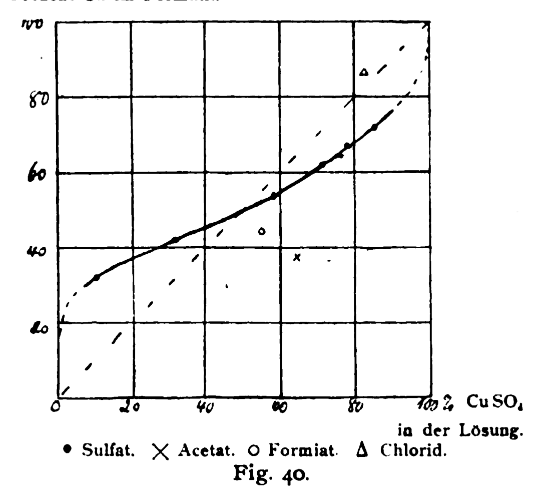


Fig. 40.

war. Vielmehr verschwand sie schon bei mittleren Verdünnungen vollständig. Vielleicht ist die Schlammbildung dadurch verursacht, daß der Permutit durch das Eindringen so großer Komplexe, wie z. B. Cu_2Cl_3, zum Teil gewissermaßen zertrümmert wird.

Genauer wurde der aus konzentrierter 7,69 n. $CuCl_2$-Lösung hergestellte Permutit untersucht. Die benutzten 10 g lufttrockener Kaliumpermutit wogen nach erfolgter Kupfereinwanderung, halbtägigem gründlichen Wässern und Lufttrocknen 16,6 g. Hiervon wurden 14,5 g mit 100 ccm destilliertem Wasser angesetzt, das täglich erneuert und analysiert wurde. Es enthielt keine meßbaren Mengen Kupfer, dagegen die in der Tabelle 11 angegebenen Menge KCl.

Hier zeigt sich also eine ganz langsame, dauernd geringer werdende Abgabe von KCl.

Tabelle 11.

Tag des Versuches nach dem schnellen Waschen . . .	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Gefundene Menge KCl in Milliäquivalenten	0,74	0,47	0,43	0,37	0,27	0,23	0,19	0,19	0,18	0,18	0,13	0,11	0,070	0,053

Wenn der Permutit in der konzentrierten $CuCl_2$-Lösung Ionen wie $CuCl^{\cdot}$ oder $Cu_2Cl_3^{\cdot}$ aufgenommen hat und daneben noch K-Ionen enthält, so liegt die Annahme nahe, daß sich in ihm die Umsetzung

$$CuCl' + K' = Cu^{\cdot\cdot} + KCl$$

vollzieht und daß das KCl sich nun sehr langsam durch Diffusion aus dem Permutit entfernt. Nach 14 Tagen wurde der Versuch abgebrochen. Der Permutit war immer noch rein grün; er wurde weiter analysiert. Umgerechnet auf die gesamte Ausgangsmenge von 10 g lufttrockenem Kaliumpermutit mit 45,06 milliäquivalenten austauschfähigen Basen waren im Permutit

1. Cu 170,7 Milliäquivalente,
2. Cl 34,7 „
3. K 1,3 „

Rechnet man dazu die in den 14 Tagen ausgewanderten Mengen von K und Cl, so ergibt sich folgende Gegenüberstellung:

Tabelle 12.

	Gehalt des Permutits	
	in Berührung mit der konzentrierten $CuCl_2$-Lösung	nach dem schnellen Waschen bei Beginn des 14 tägigen Wässerns gemäß Tabelle 11
Cu	161,2 Milliäq.	170,7 Milliäq.
Cl	100,0 „	38,8 „
K	9,5 „	5,3 „

Die Abweichungen zwischen den vorstehenden beiden Wertegruppen sind auf die Veränderung des Permutits während des ersten halbtägigen Waschens zurückzuführen. Die Kupfermenge ändert sich dabei nicht; die Cl-Menge nimmt jedoch wohl durch teilweisen Zerfall der hochkomplexen Ionen Cu_2Cl_3 bei der Berührung des Permutits mit den verdünnteren Lösungen stark ab. Nachdem aber das Waschen vollendet ist, wird das im Permutit befindliche Cl festgehalten und kann von nun an anscheinend nur noch mit dem K zusammen als KCl entweichen. Infolgedessen sind noch nach 14 tägigem Wässern beinahe ebensoviel Cl-Atome im Permutit, wie ursprünglich K-Atome vorhanden waren.

V. Diskussion der Ergebnisse.

Ein Ueberblick über die angestellten Versuche zeigt folgendes:

1. Es ist der Nachweis, daß Kupfersalzlösungen komplexe Kupferkationen enthalten, dadurch in einwandfreier Weise erbracht worden, daß die komplexen Ionen aus den Lösungen heraus in Permutit überführt worden sind.

Im einzelnen ergibt sich:

2. Die einfachen komplexen Kationen $CuR^{\cdot}$ sind in fast sämtlichen Kupfersalzlösungen selbst bei den größten untersuchten Verdünnungen vorhanden. Eine Ausnahme macht lediglich die 0,026 n. $CuSO_4$-Lösung, bei der die Komplexbildung nur noch sehr gering, und die 0,036 n. $CuBr_2$-Lösung, bei der sie nicht mehr feststellbar war, wobei jedoch statt ihrer Cuproionen auftraten. Mit der Konzentration nimmt, wie zu erwarten, der Umfang der Komplexbildung bei allen untersuchten Salzen zu, nur das Kupferacetat macht eine vermutlich durch Neutralsalzwirkung bedingte Ausnahme. Der sichere Nachweis des Vorhandenseins der höheren Komplexe Cu_2R_3 läßt sich jedoch nur bei den konzentrierten Lösungen von $CuCl_2$ und $CuBr_2$ erbringen, während bei den anderen Salzen sich eine derartige höhere Komplexbildung wohl vermuten läßt, aber jedenfalls nicht in so großem Umfange vorhanden ist, daß sich nach der hier verwandten Methode zwingende Schlüsse ziehen lassen.

Vergleicht man die Koeffizienten a/b der verschiedenen Salze, nachdem auf gleiche Ausgangskonzentration graphisch interpoliert worden ist, so ergibt sich für die Konzentration 0,8 n. etwa:

Tabelle 13.

Salz	$\frac{a}{b}$
$Cu(CH_3COO)_2$ . .	1,11
$Cu(HCOO)_2$ . . .	1,32
$CuSO_4$	1,28
$Cu(ClO_3)_2$	1,32
$Cu(NO_3)_2$	1,40
$CuCl_2$	1,85
$CuBr_2$	groß, aber durch Cuproionenbildung gestört

Die Tabelle 13 zeigt, daß die Komplexität mit der Stärke der Säure zunimmt und außerdem bei Halogensäuren größer ist als bei den gleich starken Sauerstoffsäuren.

Während bei Kupfersalzen, wie eingangs ausgeführt, außer der hier angewandten Methode immerhin noch vier andere, wenn auch unsichere Methoden zur Prüfung der Frage der Komplexbildung zur Verfügung stehen, fallen bei den vielen Salzen, die nicht gefärbt sind und deren Kationen keine sicher meßbaren elektrochemischen Potentiale besitzen, zwei dieser Methoden weg und es bleiben nur Ueberführungsmessungen und Messungen des van t'Hoffschen Koeffizienten i übrig, die beide in ihren Ergebnissen vieldeutig sind.

Für derartige Fälle dürfte die angewandte Methode von besonderem Werte sein.

Untersuchungen darüber, wie die Komplexbildung und das Schema der Dissoziation bei ternären Salzen zweiwertiger Kationen vom

Kationenvolumen und der Struktur der Kationen im Sinne von Kossel und Fajans abhängen, sind begonnen.

Zusammenfassung.

1. Die bisher zur Entscheidung der Frage der Komplexbildung in Kupfersalzen benutzten vier Methoden:

a) Vergleich des aus der Gefrierpunktsmethode berechneten Koeffizienten i mit dem aus der Leitfähigkeit sich ergebenden,

b) Messung der Ueberführungszahl des Kupfers,

c) Untersuchung der Färbenänderung,

d) Messung der Abhängigkeit des elektrochemischen Potentials von der Konzentration,

führen sämtlich nur zu Mutmaßungen über die Art der Komplexbildung.

2. Da Permutit sich mit jeder in einer ihn umgebenden Lösung befindlichen Kationenart durch äquivalenten Kationenaustausch ins Gleichgewicht setzt, läßt sich das Vorhandensein von komplexen Kationen in der Lösung durch ihre Einwanderung in den Permutit feststellen.

3. Nach dieser Methode gelingt es, nachzuweisen, daß die einfachen komplexen Kationen $CuR^{\cdot}$, wo R ein einwertiges Säureradikal ist, in fast sämtlichen untersuchten Kupfersalzlösungen selbst bei den größten untersuchten Verdünnungen vorhanden sind. Der sichere Nachweis der höheren Komplexe $Cu_2R_3^{\cdot}$ läßt sich jedoch nur bei den konzentrierten Lösungen von $CuCl_2$ und $CuBr_2$ zwingend erbringen, während bei den anderen Salzen sich eine derartige höhere Komplexbildung wohl vermuten läßt, aber jedenfalls nicht in so großem Umfange vorhanden ist, daß sich nach der hier benutzten Methode zwingende Schlüsse ziehen lassen.

4. Die Komplexität der Kupfersalzlösungen nimmt bei gleicher Konzentration mit der Stärke der Säure zu und ist außerdem bei den Halogensäuren größer als bei den gleich starken Sauerstoffsäuren.

1) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 37, 1153 (1904). — 2) Zeitschr. f. physik. Chemie 65 641 (1908). — 3) Journ. Chem. Soc. 115, 1269 (1919). — 4) Ebenda 81, 939 (1902). 5) L. c. — 6) Americ. Chem. Journ. 37, 126 (1907). — 7) Z. f. Elektroch. 19, 1 (1913). — 8) Ebenda 10, 77 (1904). — 9) Zeitschr. f. physik. Chemie 87, 196 (1914). 10) Zeitschr. f. anorg. Chemie 103, 129 (1918); ebenda 108, 215 (1919). — 11) E. Ramann und E. Spengel, Zeitschr. f. anorg. Chemie 95, 115 (1916); E. Ramann und H. Dunk, ebenda 114, 90 (1920).

(Eingegangen: 12. Dezember.)

ÜBER DEN ABLAUF VON SIMULTANREAKTIONEN.

Von *Rudolf Wegscheider*.

In einer theoretischen Abhandlung über die Chlorierung des Methans weisen F. Martin und O. Fuchs[1]) darauf hin, daß die Konzentrationen des Methans und seiner gechlorten Abkömmlinge durch die Konzentration eines dieser Stoffe (unabhängig von der Zeit und der Chlorkonzentration) völlig bestimmt sind[2]). Ferner haben sie für den Fall, daß die Geschwindigkeitskoeffizienten (auch die der Gegenreaktionen) der Zahl der reaktionsfähigen Atome in der Molekel proportional sind, gezeigt, daß die Gleichgewichtskonstanten lediglich von diesen Verhältnissen der Geschwindigkeitskonstanten und die Gleichgewichtskonzentrationen von diesen und den Anfangskonzentrationen abhängen[3]). Beide Erscheinungen sind schon von Skrabal für die Bildung und Verseifung von Estern symmetrischer Dikarbonsäuren abgeleitet worden. Skrabal und Mrazek[4]) haben nämlich gezeigt, daß in diesem Fall die Beziehungen zwischen den Reaktionspartnern von den absoluten Geschwindigkeiten unabhängig sind, was dem ersterwähnten Schluß von Martin und Fuchs entspricht. Ferner hat Skrabal[5]) gezeigt, daß die Konstante des Gleichgewichts zwischen Estersäure, Säure und Neutralester nur von den Verhältnissen der Geschwindigkeitskonstanten abhängt, und zwar ohne Beschränkung auf den Fall der Proportionalität der Geschwindigkeitskonstanten mit der Zahl der reaktionsfähigen Gruppen in der Molekel.

Beide Erscheinungen sind nicht auf die erwähnten Fälle und auch nicht auf Stufenreaktionen beschränkt, sondern gelten allgemein für gleichzeitige (simultane) Reaktionen, welche sämtlich hinsichtlich eines der reagierenden Stoffe (H) von der gleichen (n-ten) Ordnung sind. Die ersterwähnte Erscheinung habe ich bereits vor längerer Zeit abgeleitet[6]) und in folgender Form ausgesprochen: „Das Verhältnis der umgewandelten Mengen ist bei gleich weit vorgeschrittenem Umsatz von der anfänglich zugesetzten Menge des Stoffes H unabhängig." Dieser Satz ist identisch mit der Aussage, daß durch die Konzentration eines der bei den Reaktionen mit H beteiligten Stoffe die Konzentrationen der anderen bestimmt sind. Das von mir[7]) aufgestellte Kennzeichen der Nebenreaktionen ist ebenfalls ein Sonderfall dieses allgemeinen Satzes.

Die zweite Erscheinung ist eine allgemeine Eigenschaft der homogenen Gleichgewichte. Denn die Gleichgewichtskonstanten sind immer homogene Funktionen der Geschwindigkeitskonstanten vom nullten Grad und werden daher durch Multiplikation aller Geschwindigkeitskonstanten mit demselben Faktor nicht geändert. Für den Sonderfall, daß alle Reaktionen hin-

sichtlich des Stoffes H von gleicher Ordnung sind, läßt sie sich in folgender Weise aussprechen: Bei einer Gruppe von gleichzeitigen Reaktionen, welche sämtlich in der einen Richtung hinsichtlich eines der reagierenden Stoffe (H) von n-ter Ordnung sind, während dieser Stoff bei den Gegenreaktionen nicht geschwindigkeitsbestimmend ist, hängen die Gleichgewichtskonzentrationen der unter Bildung oder Verbrauch von H reagierenden Stoffe nur von den Anfangskonzentrationen aller beteiligten Stoffe und von den Verhältnissen der Geschwindigkeitskonstanten, aber nicht von den Absolutwerten der letzteren ab.

Der Beweis für diesen Satz kann in folgender Weise geführt werden. Es seien die Reaktionsgleichungen zweier derartiger Reaktionen

$$A_1 + nH \rightleftarrows B_1 \quad \text{und} \quad A_2 + nH \rightleftarrows B_2,$$

wo die A und B beliebige Komplexe von Molekeln sind, die aber H nicht enthalten. Die Geschwindigkeitskonstanten der beiden Reaktionen von links nach rechts seien k_1 und k_2, in der umgekehrten Richtung k_1' und k_2, die Gleichgewichtskonstanten K_1 und K_2. Dann ist

$$K_1 = [B_1]/[A_1][H]^n = k_1/k'_1,$$

wo $[A_1]$ und $[B_1]$ die den Molekelkomplexen A_1 und B_1 entsprechenden Konzentrationsprodukte sind, und ebenso $K_2 = k_2/k_2'$. Nun ist auch die durch Abziehen der zweiten Reaktionsgleichung von der ersten entstehende Gleichung

$$A_1 + B_2 \rightleftarrows A_2 + B_1$$

eine mögliche Reaktionsgleichung, und auch für diese muß im System Gleichgewicht bestehen. Ist die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion K, so gilt

$$K = \frac{K_1}{K_2} = \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{k_2'}{k_1'} = \frac{n_{12}}{n_{12}'},$$

wo n_{12} das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der zwei Reaktionen, in der Richtung von links nach rechts, n_{12}' das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Gegenreaktionen ist. Jedes weitere hinzutretende Reaktionspaar gleicher Art liefert eine weitere derartige Gleichung. Es sind also die Konzentrationen aller in den A und B enthaltenen Molekelarten beim Gleichgewicht durch Gleichungen bestimmt, welche die Absolutwerte der Geschwindigkeiten nicht enthalten. Hierdurch ist der Satz für beliebig viele Reaktionen bewiesen.

Es sei bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam gemacht, daß der Zustand, der sich bei der Einwirkung einer zur völligen Chlorierung unzureichenden Chlormenge auf Methan nach dem Aufbrauch des Chlors einstellt, entgegen der Annahme von Martin und Fuchs[8]), nicht notwendig ein Gleichgewichtszustand sein muß. Der Satz, daß chemische Reaktionen nicht über das Gleichgewicht hinausschießen, ist zwar richtig, muß aber bei gleichzeitigen Reaktionen (ebenso wie in heterogenen Systemen) mit Vorsicht angewendet werden. Wenn nämlich Umwandlungen nach dem Schema

$$2\,CH_m Cl_{4-m} = CH_n Cl_{4-n} + CH_{2m-n} Cl_{4-2m+n}$$

(z. B. $2\,CH_2Cl_2 = CH_4 + CCl_4$) sehr viel langsamer verlaufen als die Chlorierung, so werden sie erst dann in erheblichem Maß eintreten, wenn die Chlorierung praktisch abgelaufen ist. Dann kann die Chlorierung bezüglich des einen oder anderen gechlorten Methans über jene Konzentration hinausschießen, die sich bei Abwesenheit des Chlors langsam einstellen würde. Mindestens ein Fall, bei dem während der Reaktion die Konzentration eines Produkts die Gleichgewichtskonzentration überschreitet, ist bekannt. Es ist die Veresterung von Säuren mit Alkohol und Chlorwasserstoff bei höheren Temperaturen[9]). Bei dieser Reaktion bewirkt die rasch verlaufende Veresterung zuerst eine Ueberschreitung der dem Gleichgewicht entsprechenden Esterkonzentration; die langsame Reaktion $C_2H_5OH + HCl = C_2H_5Cl + H_2O$ bildet aber Wasser, welches einen Teil des gebildeten Esters wieder verseift.

Wien, I. Chemisches Laboratorium der Universität.

1) Z. f. Elektroch. **27**, 150 (1921). — 2) Desgl., 155. — 3) Desgl., 153, 161. — 4) Monatsh. f. Chemie **39**, 702 (1918). — 5) Desgl., 745 (1918). — 6) Desgl. **29**, 125 (1908). — 7) Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 599 (1899). 8) Monatsh. f. Chemie **29**, 153. — 9) Vgl. Wegscheider und von Amann, Monatsh. f. Chemie **36**, 684 (1915).

(Eingegangen: 28. November.)

TELLUR-BLEILEGIERUNGEN UND TELLUR-ANTIMON-BLEILEGIERUNGEN[1]).

Von Dipl.-Ing. *Max Dreifuß.*

In dem Juliheft 1921 des Chem. Metallurg. Engineering sind Versuche beschrieben, Tellur und Blei zu legieren. Die Verfasser gingen dabei von Tellurpulver aus, das sie in eben geschmolzenes Blei einrührten. Der größte Teil des Tellurs verbrannte dabei und hinterließ ein braunes, von Bleiklümpchen durchsetztes Pulver. Nach dem Erhitzen auf höhere Temperatur wurde der Tiegel entleert und die Härte des Bleis bestimmt. Sie hatte um einen geringen Betrag zugenommen. Beim Zusatz von 1 % Tellur zum Blei ergab die Analyse 0,2 % Tellur. Vergleich der Einwage mit dem Endprodukte zeigte einen

1) Mitteilung aus dem Chem.-Metallurg. Labor. der Stella-A.-G., Oos.



Abbrand und Verlust von 11 %. Die von mir zunächst ebenso angestellten Versuche bestätigen dieses Ergebnis.

Schmilzt man Tellur und setzt zuerst sehr kleine, dann größer werdende Bleimengen zu, so verschlackt zwar ein Teil mit dem Tellur, doch befindet sich schließlich etwas mehr Tellur im Blei, als eben angegeben. Tellur hat überdies eine desoxydierende Wirkung auf das Blei: Bei einer Reihe von Versuchen konnte das Blei stark rotwarm gemacht werden, ohne daß die blanke Oberfläche der Schmelze eine Trübung erfahren hätte.

Ausgehend von der bekannten Tatsache, daß sich Tellur mit Antimon in jedem Verhältnisse legiert, glaubte ich zunächst, über diese Legierung einen Weg zur Einführung von Tellur in Blei gefunden zu haben, da Antimon und Blei eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen bilden. In das geschmolzene Antimon wurde Tellur eingerührt und dieser Legierung kleine Stückchen Sb-Pb-Legierungen mit steigendem Bleigehalte, zuletzt reines Blei zugesetzt. Das anfänglich breiige Metallgemisch wurde beim Erhitzen auf 600—700 °C völlig dünnflüssig und hatte eine spiegelglatte Oberfläche, was wiederum der desoxydierenden Wirkung des Tellurs zu verdanken ist. Kleine Kupfermengen, der Sb-Te-Legierung zugesetzt, lösten sich leicht auf. Bei einigen Versuchen wurde zuletzt Zinn zugesetzt.

Selbst ein Zusatz von über 2 % Tellur zu Antimon-Bleilegierungen beeinflußt also deren

Ergebnisse.

Versuch	Angewendet					Gefunden		Härte
	Te %	Sb %	Pb %	Sn %	Cu %	Te %	Sb %	B. M.
I . . .	—	10	90	—	—	—	—	24
II . . .	0,3	10	89,7	—	—	0,2	10,3	25
III . .	0,5	14	83,5	1	1	0,3	13,9	26
IV . .	0,5	14	85,5	—	—	0,3	14,1	25
V . . .	1	12	87,0	—	—	0,8	11,4	27
VI . .	2	12	84,5	1	0,5	1,2	12,1	28
VII . .	3	12	84,5	—	0,5	2,6	12,5	28[1])
VIII .	1	11,5	81	6	0,5	0,3	11,1	34
IX . .	—	11,5	81,8	6,2	0,5	—	—	33

1) Nach dem Umschmelzen Tellur = 0,8 %.

Härte nur unwesentlich. Das gleiche gilt bezüglich der Druckfestigkeit. Versucht man mehr als die angegebenen Mengen Tellur mit Blei zu legieren, so werden die Verluste sehr groß, und nur ein kleiner Teil des angewandten Tellurs ist im Endprodukte enthalten. Ferner wurde festgestellt, daß beim Umschmelzen von Tellurlegierungen der Gehalt an Tellur wesentlich abnimmt.

Ein Vergleich von Versuch VII mit IX zeigt, daß schon bei Anwendung von nur 5—6 % Zinn zu zwölfprozentigem Hartblei weit günstigere physikalische Eigenschaften der Legierung hervorgerufen werden als mit dem heute sehr teuren Tellur.

Oos, den 29. November 1921.

(Eingegangen: 30. November.)

DIE ELEKTROCHEMISCHE OXYDATION ORGANISCHER VERBINDUNGEN.

Von *Erich Müller.*

Herr Fr. Fichter sagt in seinem auf der Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft[1]) gehaltenen Vortrag:

„Aus den fetten Alkoholen bilden sich augenscheinlich bei elektrochemischer Oxydation unter geeigneten Umständen auch Peroxyde; ich führe darauf die merkwürdige Beobachtung von Erich Müller zurück, wonach Methylalkohol in alkalischer Lösung an Platinanoden Wasserstoff und Formaldehyd bildet:

$$\begin{matrix} CH_3OH \\ CH_3OH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3\cdot O \\ | \\ CH_3\cdot O \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} H \\ | \\ H \end{matrix} + \begin{matrix} CH_2O \\ CH_2O \end{matrix} \qquad (1)$$

Vor einigen Wochen hatte ich das Vergnügen, zu lesen, daß Professor Erich Müller meine Erklärungen annimmt. Er ersetzt dabei allerdings das bekannte, von A. von Bayer entdeckte Methylperoxyd durch einen hypothetischen sogenannten ‚O-Alkohol' $\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix} \!\!> C = O$ mit fünfwertigem Kohlenstoff, doch schließt er sich im Grundgedanken meinen Anschauungen völlig an, und seine Zerfallsgleichung des ‚O-Alkohols' stimmt mit der meinigen überein."

Bisher habe ich es zwar nirgends direkt ausgesprochen, daß ich die Anschauungen Fichters ganz und gar nicht teile; aus meinen diesbezüglichen Veröffentlichungen[2]) geht dieses aber so unzweideutig hervor, daß ich nicht weiß, was ich von der obigen Bemerkung, in der mich Fichter als zu seiner Gefolgschaft gehörig hinstellt, halten soll. Zur Sachlage sei folgendes ausgeführt:

Fichter macht einen scharfen Unterschied zwischen zwei Anschauungen über die Kolbesche Synthese und analoge Vorgänge; so heißt es bei ihm[3]):

„A. Crum Brown und Walker stellen sich vollständig auf den Boden der elektrolytischen Dissoziationshypothese und sehen das Wesen der Reaktion in der Beteiligung der Ionen usw."

$$\begin{matrix} CH_3COO' \\ CH_3COO' \end{matrix} + 2F \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + 2CO_2 \quad . \quad (2)$$

„Der zweite Erklärungsversuch ist viel chemischer und macht gar keinen Gebrauch von der Ionenhypothese...... H. Kolbe hatte die außerordentliche Oxydationskraft einer glatten Platinanode schon vorher erkannt.... Er faßt darum auch die Aethansynthese als einen Oxydationsvorgang auf."

Dieser letzten Auffassung schließt sich Fichter an. Er will also nichts wissen von einer Entladung von Acetylanionen, sondern nimmt an, daß an der Anode primär Sauerstoff entsteht, und daß dieser sekundär die Essigsäure oxydiert

$$\begin{matrix} CH_3COOH \\ CH_3COOH \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH_3COO \\ | \\ CH_3COO \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + \begin{matrix} CO_2 \\ CO_2 \end{matrix} \quad (3)$$

bzw.

$$CH_3-COOH \rightarrow CH_3-COOOH \rightarrow \rightarrow CH_3OH + CO_2 \quad . \; . \; . \quad (4)$$

wobei er die Zwischenbildung eines Peroxydes oder einer Persäure annimmt. In gleicher Weise stellt er sich die elektrochemische Oxydation des Methylalkohols vor, wie oben Gleichung (1) zeigt.

Ich setze hiergegen meine Gleichung für den letztgenannten Vorgang

$$\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\!\!>\!C-OH \rightleftarrows \begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\!\!>\!C-O' + H^{\cdot} \quad . \quad (5)$$

$$\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\!\!>\!C\;\;O' + F \rightarrow \begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\!\!>\!C-O \rightarrow \begin{matrix} H \\ \\ H \end{matrix}\!\!>\!C=O + H;$$

$$2\,H \rightarrow H_2 \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (6)$$

Aus dieser und aus sämtlichen anderen Gleichungen, die ich für die Oxydation der Aldehyde, der Alkohole und Säuren aufgestellt habe, ist ersichtlich, daß ich mich — was die anodischen Vorgänge anlangt — zu der Auffassung von Crum Brown und Walker der Entladung von Ionen bekenne.

Des weiteren mache ich aber im Gegensatz zu Fichter überhaupt keinen Unterschied zwischen rein chemischer und elektrochemischer Oxydation. Ob der Methylalkohol an der Anode oder bei Einwirkung von Ferricyankalium in alkalischer Lösung oder katalytisch bei Gegenwart von Rhodium Formaldehyd und Wasserstoff bildet, ist für mich stets derselbe Vorgang (6), indem das F einmal vom Strom, die anderen Male durch die Reaktionen

$$Fe(CN)_6'''' \rightarrow Fe(CN)_6'''' + F \quad . \; . \quad (7)$$

$$H^{\cdot} \rightarrow H \qquad + F \quad . \; . \quad (8)$$

geliefert wird. Dies geht aus meinen bisherigen Mitteilungen so unzweideutig hervor, daß ich nicht verstehen kann, wie Herr Fichter mit Vergnügen konstatiert, daß ich seine Erklärungen annehme.

Was nun die von uns beiden angenommene Bildung eines Zwischenkörpers anbetrifft, so habe ich schon für die der Oxydation des Alkohols analoge, unter Wasserstoffentwicklung verlaufende Oxydation des Formaldehyds an Cu-Anoden in einer 4 Jahre vor der Fichterschen[3]) erschienenen Arbeit[2]) die Entstehung eines Zwischenkörpers angenommen, so daß von einem Anschluß meinerseits an den Grundgedanken seiner Anschauungen nicht gut die Rede sein kann.

Gerade diese meine Auffassung hat später Fichter[3]) abgelehnt, indem er sagt:

„Der Versuch erledigt sich ohne weiteres durch die Tatsache, daß nach O. Loew Formaldehyd und Natronlauge bei Gegenwart von Cuprooxyd nach

$$CH_2O + NaOH = HCOONa + H_2$$

in Formiat übergeht unter gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung. Der Versuch von Erich Müller und F. Hochstetter ist die elektrochemische Parallele zu dieser originellen katalytischen Reaktion...."

Fichter nimmt nun z. B. bei der anodischen Oxydation des Methylalkohols die primäre Bildung eines Peroxyds

$$\begin{matrix} CH_3-O \\ | \\ CH_3-O, \end{matrix}$$

ich dagegen die eines Oxyalkohols $\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\!\!>\!C=O$ an.

„Wenn er nun sagt, seine Zerfallsgleichung stimmt mit der meinigen überein:

$$\begin{matrix} CH_3-O \\ | \\ CH_3-O \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} H \\ | \\ H \end{matrix} + \begin{matrix} CH_2O \\ \\ CH_2O \end{matrix} \quad . \; . \; . \quad (9)$$

$$\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\!\!>\!C=O \rightarrow H + CH_2O \quad . \; . \quad (10)$$

so trifft das also nur für die in derselben auftretenden Endprodukte, nämlich Wasserstoff und Formaldehyd, zu. Und das ist doch selbstverständlich; denn ihre Entstehung sehen wir beide als die Tatsache an, bezüglich deren wir natürlich, da wir beide von ihr ausgehen, übereinstimmen müssen. Die Stoffe auf der linken Seite der Gleichung dagegen entstammen einer Annahme, die wir beide zur Erklärung dieser Tatsache machen; daß diese nun sehr verschieden ist, zeigt folgende Ueberlegung:

Fichter schreibt[1]): „Vor einigen Jahren habe ich ... festgestellt, daß die Kolbesche Synthese von Kohlenwasserstoffen der Aethanreihe bei der elektrolytischen Oxydation von Alkalisalzen der Essigsäure auf die Bildung von Peroxyden zurückzuführen ist; je nach den Umständen der Elektrolyse entstehen echte Peroxyde bzw. deren Zerfallsprodukte, Kohlendioxyd und Aethan

$$\begin{matrix} CH_3COOH \\ CH_3COOH \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH_3COO \\ | \\ CH_3COO \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + \begin{matrix} CO_2 \\ CO_2 \end{matrix} \quad (3)$$

oder Persäuren bzw. deren Zerfallsprodukte, Kohlendioxyd und Alkohol

$$CH_3COOH \rightarrow CH_3CO-O-O-H \rightarrow \rightarrow CH_3OH + CO_2\text{“} \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Daß Fichter die Bildung dieser Peroxyde oder Persäuren festgestellt hat, muß bestritten werden. Das Auftreten dieser Stoffe an der Anode ist nicht erwiesen. Festgestellt ist lediglich, daß diese auf anderem als elektrolytischem Wege erzeugten Stoffe unter gewissen Bedingungen zu ähnlichen Produkten zerfallen, wie sie an der Anode entstehen. Daraus aber zu schließen, daß sie nun auch bei der Elektrolyse an der Anode als Primärprodukte auftreten müßten, ist logisch genau so begründet, wie wenn ich folgere: Weil molekulares Chlor auf Silber unter gewissen Bedingungen unter Bildung von Chlorsilber einwirkt, muß auch bei der Elektrolyse von Chloriden an einer Silberanode molekulares Chlor auftreten, weil hier auch Chlorsilber entsteht. Weil Ueberschwefelsäure unter gewissen Bedingungen in Schwefelsäure und Sauerstoff zerfällt, muß an Platinanoden bei der Elektrolyse selbst heißer Schwefelsäure primär Ueberschwefelsäure gebildet werden, weil hier die Produkte ebenfalls Sauerstoff und Schwefelsäure sind.

Die von Fichter einzig und allein festgestellte Zerfallsrichtung der Peroxyde und Persäuren ist also keinesfalls ein Beweis für die Notwendigkeit ihrer Entstehung an der Anode, selbst wenn der Zerfall zu denselben Produkten wie die Elektrolyse führte, was aber nicht einmal immer zutrifft.

So zerfällt das von A. von Bayer hergestellte Diäthylperoxyd in Formaldehyd, Kohlenoxyd und Aethan, während bei der anodischen Oxydation des Aethylalkohols Wasserstoff, Methan und Aethan gebildet wird[4]).

Insofern ist also die von Fichter vertretene Auffassung über die Bildung von Perkörpern eine Hypothese so gut wie die meine der Bildung von Oxykörpern. Ein wesentlicher Unterschied besteht aber einmal darin, daß jene, wie eben gezeigt, den daraus zu ziehenden Folgerungen nicht streng gerecht wird, während die meine den Tatsachen nicht widerspricht, und weiter darin, was beide Hypothesen leisten.

Die Fichtersche, für die Oxydation des Alkohols aufgestellte Gleichung

$$\begin{matrix} CH_3OH \\ CH_3OH \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH_3O \\ | \\ CH_3O \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} H \\ | \\ H \end{matrix} + \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} \quad . \quad . \quad (1)$$

ist nichts weiter als eine Nebeneinanderstellung der Ausgangs- und Endprodukte unter Zwischenschaltung einer hypothetischen Molekelart, deren Bau nicht einmal auf große Instabilität schließen läßt. Und diese müßte doch gefordert werden, wenn sie bei der Elektrolyse nicht zu fassen ist. Ueber den Mechanismus der Vorgänge sagt die Gleichung nicht das mindeste aus. Gerade diese aufzuklären, haben aber bisher alle, die sich mit der Kolbeschen und analogen Reaktionen befaßten, als die wesentliche Aufgabe angesehen.

Aus meiner Gleichung

$$\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\!\!>\!C-O' + F \rightarrow \begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\!\!>\!C=O \rightarrow$$

$$\rightarrow \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>\!C=O + H \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

sieht man dagegen, daß der von mir angenommene O-Alkohol entstehen muß, wenn die nach Entnahme des negativen Elektrons entstandene schwebende Valenz des Sauerstoffes keine andere Befriedigung findet. Es ist unmittelbar einleuchtend, daß dieser Zwischenkörper wegen Ueberlastung seines Kohlenstoffes instabil sein muß und daß er zur Erlangung der Stabilität ein Wasserstoffatom abstoßen wird, das sich dann mit einem zweiten zu molekularem Wasserstoff verbindet oder zu Wasserstoffion aufgeladen wird.

Meine Gleichung ist also zwangsläufig. Die von mir gemachte Hypothese leistet das, daß sie eine plausible Vorstellung über den Reaktionsmechanismus gibt.

Warum und in welcher Weise dagegen die von Fichter angenommenen Perkörper durch den primär an der Anode entladenen Sauerstoff entstehen und warum und in welcher Weise sie gerade in die Produkte, die man bei der Elektrolyse oder bei ihrer anderweiten Zersetzung beobachtet, zerfallen sollen, bleibt vollständig ungeklärt.

Meine Auffassung gibt dagegen auch für die Möglichkeit der Bildung solcher Stoffe ein anschauliches Bild. Denn zwei nach Entladung z. B. des Alkoholanions nach

$$H_3CO' + F \rightarrow H_3C-O-$$

entstandene Molekeln können ihre schwebende Sauerstoffvalenz durch Vereinigung befriedigen

$$2\,H_3C-O + O \rightarrow H_3C-O-O-CH_3.$$

Der Zerfall in Formaldehyd und Wasserstoff würde aber bedingen, daß zunächst jene Molekel zurückgebildet wird und Oxyalkohol entsteht, der sich nun zu stabilisieren sucht.

Die Bildung derartiger Perkörper ist also auch nach meiner Auffassung möglich. Da sie aber nach derselben, um die bei der Elektrolyse gebildeten Produkte zu liefern, zunächst wieder in den Stoff sich verwandeln müssen, aus dem sie entstanden und der bei der Entladung primär auftritt, so ist die Annahme ihrer Bildung an der Anode, solange sie nicht gefaßt werden, unnötig, ihr Auftreten normalerweise unwahrscheinlich.

Der Grund, weshalb Fichter eine Entladung organischer Anionen an der Anode verwirft, ist

wesentlich einmal der, daß sie gerade den Reaktionsmechanismus nicht verstehen lassen soll.

So sagt er[3]): „Eine besondere Schwierigkeit.... bietet der Fall der Propionsäure... durch die Bildung ungesättigter Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe. Stellt man sich auf den Standpunkt von A. Crum Brown und J. Walker, so ist diese Reaktion kaum zu verstehen. Denn aus den entladenen Anionen wird nicht nur ein Kohlenwasserstoff, sondern auch Wasserstoff abgespalten, ohne daß er an der Anode nachweisbar wäre.

$$2\,CH_3CH_2COO' + 2\,F \rightarrow 2\,CH_2 = CH_2 + 2\,CO_2 + H_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

J. Petersen faßt darum die Aethylenbildung als „richtige Oxydation" auf:

$$2\,CH_3 - CH_2 - COO' + O \rightarrow 2\,CH_2 = CH_2 + 2\,CO_2 + H_2O'' \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

Ganz abgesehen davon, daß eine Oxydation des Anions gemäß dieser Gleichung nicht möglich ist — denn es ist nicht ersichtlich, was aus seinem negativen Elektron werden soll — und daß die Gleichung lauten müßte:

$$2\,CH_3CH_2COO' + O_2 \rightarrow 2\,CH_2 = CH_2 + 2\,CO_2 + H_2O + O'' \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

handelt es sich bei einer so geschriebenen „richtigen Oxydation" doch ebensogut wie an der Anode um ihre Entladung, und selbst wenn man die Reaktion sich an nicht dissoziierten Molekeln abspielend denkt:

$$2\,CH_3CH_2COOH + O_2 \rightarrow 2\,CH_2 = CH_2 + 2\,CO_2 + 2\,H_2O \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

um Abspaltung von Wasserstoff, der nicht nachweisbar ist, weil er eben zu Wasser verbrennt bzw. zu Wasserstoffion aufgeladen wird, wie das genau so gut an der Anode zutreffen kann.

$$2\,CH_3CH_2COO' + 2\,F \rightarrow 2\,CH_2 = CH_2 + 2\,CO_2 + 2\,H$$
$$2\,H + 2\,F \rightarrow 2\,H^{\cdot}$$
$$\overline{2\,CH_3CH_2COO' + 4\,F \rightarrow 2\,CH_2 = CH_2 + 2\,CO_2 + 2\,H^{\cdot}} \quad (15)$$

Wenn nach der Auffassung von Crum Brown und Walker der Reaktionsmechanismus nicht verständlich sein soll, so frage ich, wie ist er unter Annahme einer „richtigen Oxydation" verständlich?

Weiter liest man[3]): „Ein schweres Bedenken gegen die Erklärung durch Ionenentladung bietet ferner das unerwartete abweichende Verhalten der aromatischen Säuren. Eine Kaliumbenzoatlösung enthält doch genau so gut Benzoatanionen wie eine Kaliumacetatlösung Acetanionen; trotzdem hat keiner der so oft wiederholten Versuche in wässeriger Lösung die erwartete Diphenylsynthese ergeben."

Nimmt man nun mit Fichter an, daß keine solche Entladung, sondern eine Oxydation durch anodischen Sauerstoff stattfindet; muß man dann nicht bei obiger Schlußweise auch gegen diese Erklärung dieselben schweren Bedenken erheben, da ebensowenig einzusehen wäre, warum dieser Sauerstoff mit der doch vorhandenen Benzoesäure nicht in derselben Weise wie nach Gleichung (3) mit der Essigsäure reagiert?

Man sieht hier deutlich die logischen Folgen des Fehlers, zwischen chemischen Reaktionen und Entladungsvorgängen prinzipielle Unterschiede machen zu wollen. Die Erklärung auf die eine oder andere Weise ist daher auch gleich schwierig oder gleich leicht.

Im Falle der Propionsäure stößt die bei der Entladung nach

$$CH_3CH_2COO' + F \rightarrow CH_3CH_2C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow O\end{matrix} \quad (16)$$

gemäß meiner Auffassung gebildete, am Kohlenstoff überlastete Oxypropionsäure die Gruppe CH_3CH_2 ab, die an sich nicht bestehen kann. Sie kann folgenden Reaktionen unterliegen:

$$CH_3CH_2 \rightarrow CH_2 = CH_2 + H$$
$$CH_3CH_2 + F \rightarrow CH_2 = CH_2 + H^{\cdot} \quad (17)$$
$$2\,CH_3CH_2 \rightarrow CH_3CH_2CH_2CH_3 \quad (18)$$
$$CH_3CH_2 + H_2O \rightarrow CH_3CH_2OH + H$$
$$CH_3CH_2 + H_2O + F \rightarrow CH_3CH_2OH + H^{\cdot} \quad (19)$$

usw. Welche dieser Reaktionen nun stattfindet, hängt von den Umständen ab.

Das Studium der Oxydation der Alkohole[2])[5]) hat mir gezeigt, daß einerseits, wenn möglich, die Abstoßung von Wasserstoff leichter erfolgt als die eines Radikals, daß andererseits die Vereinigung eines Radikals mit einem zweiten schwieriger vor sich geht als die eines Radikals mit Wasserstoff. Denn aus dem Aethylalkohol wird bei der oxydativen Einwirkung von Ferrocyankalium in alkalischer Lösung nur Wasserstoff, an der Anode neben diesem wenig Methan und noch weniger Aethan gebildet, obgleich, rein äußerlich betrachtet, aus dem Oxyalkohol jeder dieser Stoffe gleich gut entstehen könnte.

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\H\\H\end{matrix}\right\rangle C=O \qquad \left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\rangle C=O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\rangle \rightarrow H_2; \quad \left.\begin{matrix}H\\CH_3\end{matrix}\right\rangle \rightarrow CH_4; \quad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\rangle C=O + \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\rangle \rightarrow C_2H_6 \quad (20)$$

Bei der Oxydation der Essigsäure kann aus der Oxyessigsäure nur Alkyl (kein Wasserstoff) abgestoßen werden und sich daher nur mit seinesgleichen zu Aethan verbinden, sofern es nicht schneller nach

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CH_3OH + H$$

reagiert, wobei das H vom Strom aufgeladen wird. Wenn man aber eine wässerige, essigsäure- und acetathaltige Lösung mit Osmium erhitzt, so spielt sich folgende Reaktion ab:

$$CH_3COOH + H_2O \rightarrow CH_3OH + CO_2 + H_2 \quad (21)$$

Hier tritt also in der Tat beim Zerfall der nach

$$CH_3COO' + H^{\cdot} \rightarrow CH_3C\begin{array}{l}\nearrow O\\ \searrow O\end{array} + H \qquad (22)$$

gebildeten Oxyessigsäure jener Wasserstoff gasförmig auf.

Die Schwierigkeit der Vereinigung mehrerer Radikale, die sich hier schon bei den niedrigmolekularen zeigt, muß selbstverständlich bei hochmolekularen schon aus sterischen Gründen wachsen, woraus sich das Ausbleiben der Diphenylbildung bei der Elektrolyse von Benzoaten erklärt. Denn die bei der Entladung entstehende Oxybenzoesäure wird, wenn sie sich nicht durch die Diphenylbildung stabilisieren kann, bestehen bleiben, wodurch die Polarisation der Anode erhöht und Eingriffe auf den Benzolkern oder OH'-Entladung zu O_2 herbeigeführt wird, es sei denn, daß die nach

$$C_6H_5C\begin{array}{l}\nearrow O\\ \searrow O\end{array} \rightarrow C_6H_5 + CO_2 \quad . \quad . \quad (23)$$

ausgestoßene Phenylgruppe ähnlich der Methylgruppe nach

$$C_6H_5 + H_2O \rightarrow C_6H_5OH + H \quad . \quad (24)$$

reagiert, wobei der H durch den Strom aufgeladen werden könnte. Ob Phenol bei der anodischen Oxydation von Benzoaten beobachtet wurde, ist mir nicht bekannt. Jedenfalls konnte ich feststellen, daß beim Erhitzen einer Lösung von Benzoesäure und Benzoat mit Osmium eine der obigen (21) analoge Reaktion sich abspielt

$$C_6H_5COOH + H_2O \rightarrow C_6H_5OH + CO_2 + H_2 \quad (25)$$

Vollständige Uebereinstimmung in den Erscheinungen bei der elektrolytischen Oxydation von aromatischen und aliphatischen Säuren ist von vornherein gar nicht zu erwarten, da sich eine aliphatische Säure wie die Essigsäure schon allein je nach den Bedingungen verschieden verhält.

Ein weiterer Grund, weshalb Fichter die Bildung seiner Perkörper annimmt, ist der Umstand, daß die Kolbesche Reaktion eines sehr hohen Anodenpotentials bedarf, weil er zur Bildung jener ein solches für nötig erachtet. Danach wäre bei denjenigen Reaktionen ein Peroxyd als Zwischenkörper ausgeschlossen, die bei einem tiefen Anodenpotential oder unter dem Einfluß eines milden Oxydationsmittels sich vollziehen.

Betrachtet man von diesem Gesichtspunkt die folgenden drei Vorgänge a, b und c, zu denen als vierte d die Kolbesche Synthese geschrieben ist, um die Analogie mit ihr hervortreten zu lassen, so versagt die Fichtersche Hypothese.

$$a)\quad \begin{array}{l} \begin{array}{l}H\\H\end{array}\!\!>C<\!\!\begin{array}{l}OH\\OH\end{array} \\ \begin{array}{l}H\\H\end{array}\!\!>C<\!\!\begin{array}{l}OH\\OH\end{array} \end{array} + 2F \rightarrow \begin{array}{c}H\\|\\H\end{array} + \begin{array}{l} H-C\begin{array}{l}\nearrow OH\\ \searrow O\end{array} \\ H-C\begin{array}{l}\nearrow OH\\ \searrow O\end{array} \end{array} + 2H^{\cdot},$$

$$b)\quad \begin{array}{l} \begin{array}{l}H\\H\\H\end{array}\!\!>C-OH \\ \begin{array}{l}H\\H\\H\end{array}\!\!>C-OH \end{array} + 2F \rightarrow \begin{array}{c}H\\|\\H\end{array} + \begin{array}{l} \begin{array}{l}H\\H\end{array}\!\!>C=O \\ \begin{array}{l}H\\H\end{array}\!\!>C=O \end{array} + 2H^{\cdot},$$

$$c)\quad \begin{array}{l} \begin{array}{l}CH_3\\H\\H\end{array}\!\!>C-OH \\ \begin{array}{l}CH_3\\H\\H\end{array}\!\!>C-OH \end{array} + 2F \rightarrow \begin{array}{c}H\\|\\CH_3\end{array} + \begin{array}{l} \begin{array}{l}CH_3\\H\end{array}\!\!>C=O \\ \begin{array}{l}H\\H\end{array}\!\!>C=O \end{array} + 2H^{\cdot},$$

$$d)\quad \begin{array}{l} CH_3-C\begin{array}{l}\nearrow OH\\ \searrow O\end{array} \\ CH_3-C\begin{array}{l}\nearrow OH\\ \searrow O\end{array} \end{array} + 2F \rightarrow \begin{array}{c}CH_3\\|\\CH_3\end{array} + \begin{array}{c}CO_2\\ \\CO_2\end{array} + 2H^{\cdot}.$$

a findet ausschließlich bei tiefem Anodenpotential, welches sogar dem des Wasserstoffes recht nahe gelegen ist, statt.

b und c bedürfen zwar an der Anode eines hohen Potentials, andererseits aber verlaufen sie ohne besonderen Zusatz eines Oxydationsmittels bei Gegenwart von Rhodium als Katalysator durch eine innere Oxydation, die naturgemäß nur sehr milde sein kann. Von der von Hofer und Moest[6]) aufgedeckten Alkoholbildung

$$CH_3COOH + H_2O + 2F \rightarrow CH_3OH + CO_2 + 2H,$$

die an der Anode unter Umständen dominiert[7]), und für welche Fichter die Lösung einer Persäure annimmt, gilt das gleiche.

Die von Fichter gemachte Voraussetzung für die Bildung seiner Perkörper ist mithin gar nicht immer erfüllt. Es ist eben nicht ohne weiteres richtig, zu schließen, daß eine Reaktion, die bei hohem Anodenpotential sich vollzieht, eine solche ist, die nur durch ein sehr energisches Oxydationsmittel zu bewerkstelligen ist. Denn der Umfang eines Vorganges ist außer von der treibenden Kraft auch noch vom Reaktionswiderstand abhängig.

Der von mir angenommene Oxykörper ist dagegen nach meiner Auffassung schon von vornherein in den Lösungen der Aldehyde, Alkohole und Säuren zufolge eines inneren Oxydationsgleichgewichtes in bestimmter Konzentration vorhanden und kann infolgedessen schon durch katalytische Einflüsse zum Zerfall gebracht werden. Verstärkte oxydative Einflüsse erhöhen seine Konzentration und können dadurch den Zerfall auch bei Abwesenheit eines Katalysators

bewirken. Speziell bei der elektrolytischen Oxydation steigt mit seiner Konzentration auch die Polarisation der Anode. Beide werden daher von der jeweiligen Beständigkeits- oder Zerfallsmöglichkeit dieses Oxykörpers abhängig sein, wofür katalytische Einflüsse des Anodenmaterials maßgebend sein können und werden.

Es macht nicht die geringste Schwierigkeit, die hauptsächlichsten hier in Frage kommenden Reaktionen durch Entladungsvorgänge zu erklären. Die ursprüngliche Auffassung von Crum Brown und Walker, welche für die Bildung z. B. von Aethan aus Acetaten die gleichzeitige Entladung von zwei Acetylionen verlangt und die Fichter Schwierigkeiten in der Vorstellung zu machen scheint, wird durch Annahme meines Zwischenkörpers, der Oxyessigsäure, unnötig. Man braucht diesem oder der aus ihm abgespaltenen Methylgruppe nur eine kurze Existenz zuzuerkennen, dann bleibt als Bedingung für die Aethanbildung nur das Zusammentreffen von zwei Molekülen.

Ob meine Auffassung von den Dingen nach jeder Richtung befriedigt, bin ich zur Zeit durch Versuche bemüht, eingehend zu prüfen, weshalb ich auf Einzelheiten nicht weiter eingehe.

Es lag mir hier wesentlich daran, zu zeigen, daß und warum die eingangs zitierte Bemerkung Fichters, daß ich seine Erklärungen annehme und mich im Grundgedanken seinen Ausführungen völlig anschließe, meine Zustimmung nicht findet.

Zusammenfassung.

Die von Fichter ausgesprochene Behauptung, daß meine Auffassung über die elektrochemische Oxydation organischer Verbindungen mit der seinigen übereinstimmt, trifft nicht zu.

Während ich eine Entladung von Anionen annehme, verficht Fichter die primäre Bildung von Sauerstoff an der Anode und eine sich anschließende rein chemische Oxydation. Er nimmt eine Zwischenbildung von Peroxyden oder Persäuren an, deren Entstehungs- und Zerfallsmechanismus dunkel bleibt und die daher zum Verständnis der elektrochemischen Vorgänge nichts beitragen. Solche Perkörper lassen sich zwar chemisch darstellen, zerfallen aber zum Teil anders, als man bei der Annahme ihrer Bildung an der Anode nach den Produkten der Elektrolyse erwarten sollte.

Ich nehme die Zwischenbildung von Oxykörpern an, deren Entstehung bei der Entladung der Anionen und deren Zerfall ein Bild von dem Reaktionsmechanismus sowohl bei der chemischen wie elektrochemischen Oxydation gibt, welches mit den Tatsachen im Einklang steht.

Die Ansicht Fichters, daß der Ersatz der Annahme von Entladungsvorgängen an der Anode durch die einer rein chemischen Oxydation irgend etwas zum Verständnis des elektrolytischen Reaktionsverlaufes beiträgt, ist irrig.

Dresden, Dezember 1921.

1) Z. f. Elektroch. 27, 489 (1921). — 2) Z. f. Elektroch. 20, 367 (1914); 27, 53 (1921); Lieb. Ann. 420, 241. — 3) Helv. chim. acta, Vol. I, Fasc. sec., S. 146 (1918). — 4) Siehe auch die Bemerkung bei F. Foerster, Elektrochemie wässeriger Lösungen, 3. Aufl., S. 854. — 5) Z. f. Elektroch. 27, 563 (1921). — 6) Lieb. Ann. 323, 284 (1902). — 7) F. Foerster, Elektrochemie wässeriger Lösungen, 3. Aufl., S. 856.

(Eingegangen: 12. Dezember.)

DIE HYDRATATION DER ELEKTROLYTE.

Von *S. Aschkenasi*, Berlin.

Vor kurzem habe ich in der Z. f. Elektroch. 28, 58 (1922) darauf hingewiesen, daß man die Theorie der Polarisationshydratation nach Born-Fajans auf das bekannte Tatsachenmaterial der Abweichungen der Elektrolytlösungen von den klassischen Theorien als Betrachtungsweise zur Anwendung bringen müsse. Da die genannte Theorie in der neueren physikalischen Literatur vielfach Erwähnung findet, möchte ich die angeregte Betrachtung selbst vornehmen und gleichzeitig prüfen, ob das bekannte Literaturmaterial sich mit dem Gedanken der „stufenweisen Hydratation" vereinigen läßt.

Es gibt bekanntlich eine große Anzahl von Tatsachen, die auf eine Hydratation der Ionen hinzuweisen scheinen [vgl. Edward W. Washburn, „Die neueren Forschungen über die Hydrate in Lösungen", Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. 5, 493 (1908), und 6, 69 (1909); Emil Baur, „Von den Hydraten in wässeriger Lösung", Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge 8, 477 (1903); K. Drucker, „Die Anomalien der starken Elektrolyte", dieselbe Sammlung 10 (1905)]. Auch Beobachtungen der Leitfähigkeit und der sogenannten osmotischen Erscheinungen (Dampfdruckerniedrigung, Siedepunkterhöhung, Gefrierpunktserniedrigung) haben bereits zur Annahme einer Hydratation der Ionen geführt, und erscheint es mir nötig, gerade dieses exakte Arbeitsgebiet für die vorliegende Aufgabe heranzuziehen.

M. Planck hat bereits [Wied. Ann. 34, 146 (1888)] konstatiert, daß G. Tammanns sorgfältige und umfangreiche Beobachtungen über die Dampftensionen wässeriger Lösungen bei verschiedenen Konzentrationsgraden insofern mit der Dissoziationstheorie in einem direkten Widerspruch stehen, als der aus den Beobachtungen berechnete Zersetzungsgrad statt mit steigendem Prozentgehalt abzunehmen, im Gegenteil meistens

wächst. Die Differenz zwischen Theorie und Erfahrung ist also nicht nur quantitativer, sondern auch qualitativer Natur.

Die Methode der Dampfdruckbestimmung ist später von Dieterici [Wied. Ann. **62**, 616 (1897)] und A. Smits [Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 396, (1902)] wesentlich vervollkommnet worden. Daß die von der Theorie geforderte Uebereinstimmung zwischen Leitfähigkeit und molekularer Veränderung der „osmotischen" Größen nur für sehr verdünnte Lösungen gilt, ist bekannt; daß für „mäßig verdünnte" Salzlösungen diese Uebereinstimmung nicht nur nicht genau ist, sondern vielmehr häufig vollständig mangelt, ist eine Tatsache, die in der Lehrbuchliteratur erwähnt werden sollte. Nach A. Smits (l. c.) fällt bei 0^0 die molekulare Dampfdruckerniedrigung der Natriumchloridlösungen von 0,0591 n. bis 0,4976 n. von 0,149 auf 0,141 (sie nimmt in diesem Konzentrationsbereich mit zunehmender Konzentration ab), von 0,4976 n. (Wendepunkt) bis 1,252 n. steigt dagegen die molekulare Dampfdruckerniedrigung von 0,141 auf 0,1439, was zu den bezüglichen Leitfähigkeitswerten einen Gegensatz bildet. Das Auftreten eines Wendepunktes beim Uebergang von den stark verdünnten zu mäßig verdünnten Lösungen hat A. Smits auch für Schwefelsäurelösungen bei der Dampfdruckverminderung bei 0^0 beobachtet, und zwar liegt dieser Wendepunkt bei etwa 0,1 n.; hingegen verhalten sich Kaliumnitratlösungen qualitativ entsprechend der Theorie parallel den Leitfähigkeitswerten.

Auch die ebullioskopischen Versuche A. Smits lassen erkennen, daß NaCl- und KCl-Lösungen bei der Temperatur von etwa 100^0 solche Wendepunkte aufweisen. Genaue Dampfdruckmessungen bei dieser Temperatur fehlen noch. Die Beobachtungen A. Smits bezüglich der Siedepunktserniedrigung haben Kahlenberg [Journ. of Phys. Chem. **5**, 339 (1901)] und Wilhelm Biltz [(Zeitschr. f. physik. Chemie **40**, 208 (1902)] bestätigt.

Auf kryoskopischem Wege wurden Minima für die molekulare Gefrierpunktserniedrigung zuerst von E. H. Loomis [Wied. Ann. **57**, 495 (1896)] erkannt, indem er durch Vervollkommnung der Methode die diesbezüglichen vorangehenden Beobachtungen anderer Forscher bestätigen konnte. In Uebereinstimmung mit Arrhenius [Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 496 (1888)] findet er für Magnesiumchloridlösungen ein Minimum bei 0,1 n., und in Uebereinstimmung mit Jones [Wied. Ann. **53**, 394 (1894)] findet er das gleiche Minimum für HCl-Lösungen. Sehr sorgfältige Gefrierpunktsbestimmungen sind auf Veranlassung von W. Nernst von Herberth Hausrath (Dissertation, Göttingen 1901) und von Fritz Flügel [Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 588 (1912)] ausgeführt worden, wobei zur Temperaturmessung Thermoelemente verwendet wurden. Die Untersuchungen beziehen sich auf stark verdünnte Lösungen. Merkwürdigerweise beobachtet Hausrath für NaCl, KCl, H_2SO_4, KOH bei 0,007 n. Maxima der molekularen Depression, was von Flügel allerdings nicht bestätigt werden konnte. Für den Bereich der mäßig verdünnten Salzlösungen liegen weitere kryoskopische Untersuchungen von Jones und Chambers [Americ. Chem. Journ. **23**, 89 (1900)], Chambers und Frazer [Americ. Chem. Journ. **23**, 512 (1902)] und Wilhelm Biltz [Zeitschr. f. physik. Chemie **40**, 185 (1902)] vor. Während die ersteren namentlich bei den alkalischen Erden Minima der Depression feststellten, hat letzterer bei den zweiwertigen Metallsalzen die gleiche Erscheinung beobachtet.

Aber auch im Bereich oberhalb des Wendepunktes, also bei den sehr stark verdünnten Salzlösungen, sind die Anforderungen der Theorie nicht vollkommen erfüllt; weder aus den Bestimmungen der Aequivalentleitfähigkeit noch aus den Werten der sogenannten osmotischen Methoden ergibt sich eine Gleichgewichtskonstante der Dissoziation. Wilhelm Biltz (l. c.) glaubte für Cäsiumnitrat auf kryoskopischem Wege eine brauchbare Uebereinstimmung der Konstanten des Dissoziationsgleichgewichtes gefunden zu haben, während die Leitfähigkeitsbestimmungen auch für Cäsiumnitrat diese Uebereinstimmung nicht liefern. Den kryoskopischen Beobachtungen von Biltz hat Washburn [Z. f. Elektroch. **17**, 503 (1910) und **18**, 49 (1912)] widersprochen, und W. A. Roth [Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 599 (1912)] hat Beobachtungen veröffentlicht, die für die Theorie von erheblicher Bedeutung sind. Nach den kryoskopischen Bestimmungen betreffs des Cäsiumnitrats von W. A. Roth würde gerade bei den sehr starken Verdünnungen das Massenwirkungsgesetz nicht gelten, während sich im Bereich zwischen 0,1 und 0,44 n. eine gute Uebereinstimmung der Dissoziationskonstanten ergibt. Für Kaliumnitrat beobachtet Roth zwei Konstanzbereiche zwischen 0,07 und 0,12 n. und zwischen 0,2 und 0,33 n.

Für alle diese Erscheinungen werden von den Autoren Hydratations- und Assoziationserscheinungen verantwortlich gemacht, wobei die Hydratation von den einen mehr physikalisch-mechanisch, von den anderen mehr chemisch aufgefaßt wurde. Zuletzt haben auf Grund der Dipoltheorie von Debye (Dipolarität des Wassermoleküls), Born [Zeitschr. f. Physik **1**, 22 (1920)] und K. Fajans (Die Naturwissenschaften 1921, S. 724) der physikalischen Auffassung der Hydratation das Wort geredet. Insbesondere hat K. Fajans diese Betrachtungsweise ganz konsequent durchgeführt: Durch die Ionen werden

die umgebenden Wassermoleküle polarisiert und auch kontrahierend beeinflußt (Elektrostriktion).

Es muß erwähnt werden, daß G. Tammann („Ueber die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen", Leipzig 1907, S. 88) auf Grund eines umfangreichen Versuchsmaterials diese Vorstellung der Elektrostriktion der Wassermoleküle durch die Ionen abgelehnt hat und annahm, daß bei diesen Erscheinungen chemische Affinitäten zur Auswirkung kommen.

Vor kurzem habe ich (l. c.) angeregt, zu prüfen, welche Folgerungen eine solche Elektrostriktion, wie sie Born-Fajans annehmen, auf die molekulare Dampfdruckerniedrigung haben müßte, und ich wollte durch diese Fragestellung die Vermutung zum Ausdruck bringen, daß, wenn durch die Dissoziation neben der Molekülvermehrung noch solche neue erhebliche Kräfte auftreten, die Beeinflussung der Moleküle des Lösungsmittels eine viel stärkere sein müßte, als es die bisherige Theorie fordert und als tatsächlich bei der Dampfdruckverminderung beobachtet wird. Dafür, daß die Hydratation und damit die molekulare Dampfdruckdepression in den mäßig verdünnten Lösungen mit zunehmender Konzentration zunimmt, bietet die Theorie der Polarisationshydratation keine Erklärung, da nach dieser Theorie die Hydratation mit der Dissoziation parallel wachsen müßte. Auch daß chemisch ähnliche Substanzen (z. B. die Nitrate) eine ausgesprochene Uebereinstimmung des „osmotischen" Verhaltens zeigen, weist doch darauf hin, daß bei der vermuteten Hydratation chemische Kräfte im Spiel sein müssen.

Weiterhin scheint die moderne Theorie und insbesondere K. Fajans anzunehmen, daß das Wasser in flüssigem Aggregatzustand monomolekular ist. Selbst wenn man aber nicht den Vorstellungen der „Assoziationshypothese", wie sie Carl Drucker („Molekularkinetik und Molarassoziation", Leipzig 1913) konsequent zur Darstellung gebracht hat, beipflichtet, gilt doch für Wasser ganz allgemein die Annahme, daß die Moleküle seines flüssigen Aggregatzustandes erheblich assoziiert sind. Wenn man also dem Einzelmolekül, vom atomistischen Standpunkt ausgehend, einen dipolaren Charakter zuschreiben zu müssen glaubt, so wird man doch mit der Möglichkeit rechnen müssen, daß infolge der Molekularassoziation die Dipolarität erheblich zurückgedrängt ist.

Was nun die Berechnung der Hydratationswärme durch K. Fajans (l. c.) betrifft, so ist dieselbe ja an sich unabhängig von einer bestimmten theoretischen Vorstellung der Hydratation. K. Fajans geht davon aus, daß nach P. D. Foote und F. L. Mohler zur Ionisierung von gasförmigem Chlorwasserstoff (durch Elektronenbombardierung) eine Energiezufuhr von 323 kg/cal nötig ist (Paul Knipping hat vor kurzem [Zeitschr. f. Physik 7, 331 (1921)] 331 kg/cal gefunden). Diese gasförmigen H- und Cl-Ionen denkt sich nun K. Fajans in sehr viel Wasser unter Bildung einer verdünnten, vollkommen ionisierten Salzsäurelösung aufgelöst. Andererseits ist es bekannt, daß beim Auflösen von nichtdissoziiertem, gasförmigem Chlorwasserstoff in viel Wasser 17 kg/cal frei werden; dieser Wert ist aber nach K. Fajans die Hydratationswärme W, vermindert um die Dissoziationsarbeit 323 kg/cal, woraus sich die Hydratationswärme W zu 340 kg/cal berechnet. Gegen diese Berechnungsweise, bei der sich K. Fajans auf das Energiegesetz bezieht, habe ich Bedenken, die zum Teil noch nicht erörterungsfähig sind; auf jeden Fall hat man doch bisher angenommen, daß die Dissoziationsarbeit eine Funktion der Dielektrizitätskonstante ist, und wird es daher zumindest nötig sein, bei der Berechnung von K. Fajans die hohe Dielektrizitätskonstante des Wassers zu berücksichtigen.

Die Vorstellung einer chemischen Hydratation der Ionen ist in der Literatur wiederholt erörtert worden, doch hat diese Theorie eine allgemeine Anerkennung bisher nicht gefunden; der Einwurf, daß die Existenz dieser Hydrate in der wässerigen Lösung nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte, bedeutet einen Anspruch, den man gewöhnlich von theoretischen Vorstellungen nicht fordern kann. Wenn die Ionentheorie selbst, wie M. Le Blanc in seinem Lehrbuch sagt, kein Dogma ist, so gilt dies um so mehr für die Hydratationstheorie; andererseits zeigt das oben geschilderte Tatsachenmaterial zweifelsfrei, daß die Ionentheorie doch auf einem umfangreichen Gebiet in sehr erheblicher Weise nicht befriedigt wird, und weiterhin scheint die Hydratationstheorie von den bisherigen Vorschlägen zur Erklärung dieser Abweichungen die geeignetste zu sein.

Am eindringlichsten hat sich bisher mit der molekularen Hydratationstheorie Wilhelm Biltz befaßt [Zeitschr. f. physik. Chemie 40, 185ff. (1902)]: Bei den Nichtelektrolyten gibt es solche, die sich auch bei hohen Konzentrationen noch normal verhalten, andererseits solche, die bei höheren Konzentrationen (infolge Autokomplexbildung) erhöhtes Molekulargewicht zeigen, und schließlich solche, die mit steigender Konzentration fallende Werte für das Molekulargewicht ergeben. Die letztere Erscheinung führt Biltz auf eine Addition der Moleküle des Lösungsmittels an die der gelösten Substanz zurück, wodurch die aktive Masse des Lösungsmittels verringert und die Depression scheinbar erhöht wird; die Kurve der Molekulargröße zeigt daher ein Steigen mit Abnahme der Konzentration,

während bei einem Elektrolyten, welcher keine Einwirkung auf das Wasser besitzt, die Kurve des Molekulargewichts mit Zunahme der Konzentration steigt. Aus der Superposition dieser beiden Kurven ergibt sich eine Kurve mit einem Wendepunkt, einem Maximum des Molekulargewichts. In Uebereinstimmung mit A. Smits [Zeitschr. f. physik. Chemie **51**, 33 (1905)] und auch anderen Autoren nimmt Biltz also an, daß durch die Hydratation die Menge des Lösungsmittels verringert wird und dadurch scheinbare Unregelmäßigkeiten entstehen.

Es fällt auf, daß auch die Anhänger der chemischen Auffassung der Hydratation die Molekularassoziation des flüssigen Wassers nicht in Erwägung gezogen haben. Die Konsequenz, daß die Molekularassoziation des reinen Lösungsmittels in einer Beziehung zum Dampfdruck stehen muß, hat auch C. Drucker in der erwähnten Monographie („Molekularkinetik und Molekularassoziation", Leipzig 1913) nicht gezogen, während es sehr wahrscheinlich erscheint, daß der Dampfdruck des reinen Wassers von dem monomolekularen Wasser viel stärker erzeugt wird als von dem assoziierten, vielleicht wird man sogar annehmen dürfen, daß das assoziierte Wasser nur insofern einen Dampfdruck besitzt, als es in Einzelmoleküle dissoziiert ist. Durch die vorliegende Betrachtungsweise kommen wir nun weiterhin zu dem neuen Problem: Welches Wasser wird nun von den Ionen assoziiert, das monomolekulare oder das polymere? Die Antwort auf diese Frage braucht einerseits nicht eindeutig zu sein, und sie kann andererseits auch für verschiedene Fälle verschieden lauten. Wahrscheinlich ist allerdings, daß von den Ionen zur Hauptsache das monomolekulare Wasser assoziiert wird. Unter dieser Voraussetzung können wir uns vorstellen, daß in den Fällen, in welchen bei mäßig verdünnten Lösungen mit wachsender Konzentration die molekulare Dampfdruckdepression wächst, das dadurch verursacht wird, daß bei größerer Konzentration die Hydratation und damit die Verminderung des monomolekularen Wassers und des Dampfdruckes wächst.

Die Aenderung des Grades der Hydratation ist prinzipiell in zweierlei Weise denkbar: einerseits könnte man annehmen, daß nur ein Teil der Ionen hydratisiert ist, und daß dieser Bruchteil mit der Aenderung der Konzentration variiert (eine Annahme, die in der Literatur vielfach gemacht wurde), andererseits könnte die Anzahl der pro Ion assoziierten Wassermoleküle mit der Konzentration variieren — es ist dies die Theorie der „stufenweisen Hydratation", die ich seinerzeit in dem erwähnten Briefwechsel mit E. Beckmann vorgeschlagen habe und die, wie ich erst jetzt festgestellt habe, mit der Auffassung von Mendelejew eine große Aehnlichkeit hat (vgl. P. Walden, „Die Lösungstheorien in ihrer geschichtlichen Aufeinanderfolge", 1910).

Die Annahme, daß es in erheblicher Menge nichthydratisierte Ionen geben soll, erscheint nicht sehr wahrscheinlich, namentlich, wenn man bedenkt, daß es sich in wässerigen Lösungen um recht hohe Hydratbildungen handelt. Gegen die Annahme der stufenweisen Hydratation wurde geltend gemacht, daß namentlich in verdünnten Lösungen der Ueberschuß an Wasser doch zu groß sei, um eine derartige Variierung zulassen zu können. Demgegenüber ist einerseits auf die obige Betrachtungsweise betreffs der Bedeutung des monomolekularen Wassers hinzuweisen, andererseits muß bemerkt werden, daß die Hydrate doch chemische Individuen mit eigentümlicher Existenzfähigkeit sind, die durch die Abhängigkeit vom Dampfdruck begrenzt ist.

Wesentlich wäre nun, ob sich experimentelle Hinweise für durch die stufenweise Hydratation hervorgerufene Diskontinuierlichkeiten auffinden lassen. Die Beobachtung Hausraths (l. c.) eines zweiten Wendepunktes in der Kurve der Gefrierpunktsdepression soll ja nach Flügel (l. c.) sich nicht bestätigt haben. Erwähnenswert bleibt die Beobachtung von W. A. Roth (l. c.), der für KNO_3 mehrere Konstanzbereiche der Dissoziationskonstanten gefunden hat. Ob sich mittels der Leitfähigkeitskurven Diskontinuierlichkeiten feststellen lassen, muß durch entsprechende Versuche entschieden werden. Man muß natürlich mit der Möglichkeit rechnen, daß durch das gleichzeitige Auftreten mehrerer Hydratindividuen eine Pseudokontinuierlichkeit vorgetäuscht wird.

Zusammenfassung.

1. Es werden für die „osmotischen Größen" der mäßig und stark verdünnten Salzlösungen die Abweichungen von der Theorie unter Nennung der wichtigsten Literaturstellen zusammengestellt und insbesondere auf die Beobachtungen von Wendepunkten in den Versuchsreihen hingewiesen.

2. Es wird die Theorie der Polarisationshydratation von Born-Fajans erörtert und hervorgehoben, daß die von dieser Theorie angenommenen Kräfte eine stärkere Beeinflussung des Dampfdruckes hervorrufen müßten, als tatsächlich beobachtet wird.

3. In der Berechnung der Hydratationswärme nach K. Fajans ist nicht der Einfluß der Dielektrizitätskonstante auf die Dissoziationsarbeit berücksichtigt.

4. Es wird die Vorstellung einer chemischen Hydratation in den wässerigen Salzlösungen erörtert, und wird diese Vorstellung insbesondere

durch Berücksichtigung der Annahme, daß die Moleküle des flüssigen Wassers an sich assoziiert sind, modifiziert; auf Grund dieser Betrachtungen wird versucht, die bisher aufgetauchten Einwände gegen eine „stufenweise Hydratation" zu widerlegen.

Berlin W 50, den 3. Januar 1921.

(Eingegangen: 6. Januar.)

ERWIDERUNG AN HERRN A. EUCKEN AUF SEINE ARBEIT: „ÜBER DIE THEORIE DER ADSORPTIONSVORGÄNGE".

Von *M. Polanyi*.

Der soeben erschienene Bericht über den Vortrag in der Bunsen-Gesellschaft von Herrn A. Eucken[1]) enthält eine ablehnende Bemerkung über den theoretischen Wert der gegenseitigen Berechenbarkeit der Adsorptionsthermen, wie sie in meinen Rechnungen und jenen von L. Berenyi zum Ausdruck kommt. Es wird geäußert, daß dieses Ergebnis nicht überschätzt werden darf, „denn wenn der (von der Temperatur unabhängige!) Sättigungswert einerseits und die Neigung der Isothermen im geradlinigen Teil andererseits festgelegt wird, so bleibt für den mittleren Verlauf der Isothermen nur noch ein unbedeutender Spielraum übrig"[2]).

Damit wird ausgedrückt, daß einerseits die Endpunkte der Adsorptionsisothermen durch einen Sättigungswert merklich festgelegt sind, andererseits die Neigung der Anfangsstücke nach der Theorie von Eucken berechenbar ist, so daß meine Rechnungen bloß ein geeignetes Verbindungsstück der derart vorgegebenen Kurvenenden herstellen.

Diese Anschauung kann ich aus folgenden Gründen nicht teilen:

1. Ein Blick auf die Isothermenschar der Kohlensäure[3]), die das wichtigste Beispiel für meine Theorie abgegeben hat, zeigt, daß die Endpunkte der Isothermen keineswegs zusammenfallen. Die Höchstwerte der Adsorption weisen Verschiedenheiten bis zu 1 : 20 auf. Die Endpunkte der Isothermen sind also durch den angeblich temperaturunabhängigen Sättigungswert in keiner Weise festgelegt.

2. Auch die Behauptung, daß man die Neigung der von Berenyi und mir verarbeiteten Isothermen im Anfangsteil aus der Euckenschen Theorie berechnen kann, besteht in fast keinem Falle zu Recht. Man erkennt dies auf folgende Weise, indem man eine von Eucken unbeachtet gelassene Voraussetzung seiner Rechnungen aufdeckt, die sich in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle als nicht erfüllt erweist.

Nach Eucken sollen die Adsorptionsthermen im Grenzfalle hoher Temperaturen bei niedrigem Drucke linear werden. Jede Adsorptionstherme hat danach ein lineares Anfangsstück, das sich bis zu um so höheren Drucken erstreckt, je höher die herrschende Temperatur ist. Wenn wir entlang einer Adsorptionsisotherme hinunterschreiten, so wird der lineare Teil stets dann, und nur dann erreicht, wenn die Verdichtung des Gases durch die adsorbierenden Kräfte nur mehr so gering ist, daß jede Wechselwirkung der adsorbierten Moleküle merklich verschwindet, also mit anderen Worten die verdichtete Schicht die idealen Gasgesetze befolgt[4]).

Um nun die Anfangsstücke von Isothermen nach der Euckenschen Theorie zu verarbeiten, muß man sich davon überzeugen, daß diese Stücke im Sinne der Theorie linear sind. Insbesondere hat man hiernach zu beachten, daß, wenn die betrachtete Isotherme im ganzen gemessenen Bereiche merklich von der Geraden abweicht (wie das in der überwiegenden Mehrzahl der von Eucken bearbeiteten Isothermen der Fall ist), es nicht angängig ist, sich den „linearen Anfangsteil" dadurch zu konstruieren, daß man den niedrigsten gemessenen Wert mit dem Ursprung der Koordinaten verbindet, sondern man muß die größte Dichte der adsorbierten Schicht (die zum niedrigsten gemessenen Druck gehört) aus dem (maximalen) Adsorptionspotential berechnen und zusehen, ob die Annahme der Gültigkeit idealer Gasgesetze für die Schicht noch zulässig ist.

Ich habe auf diese Weise das von Berenyi und mir verarbeitete Material geprüft und gefunden, daß die Euckensche Theorie auf keine der merklich gekrümmten Isothermen (die die überwiegende Mehrzahl der Fälle bilden) anwendbar ist.

Auf Grund dieser Feststellung muß ich auch die Zulässigkeit der Rechnungen von Eucken in allen Fällen bestreiten, wo die Isothermen merklich gekrümmt sind.

Betrachtet man z. B. den (allerdings extremen) Fall der Isotherme von CO_2 bei $T = 320$, so erhält man aus dem Euckenschen Wert des Adsorptionspotentiales der CO_2 (6600 cal) für die höchste Dichte der adsorbierten CO_2 bei dem niedrigsten, noch von Homfray[5]) gemessenen Drucke von 7 cm Hg den Wert 5 g/ccm[6]). Eine solche Dichte ist für CO_2 überhaupt unmöglich, geschweige denn im idealen Gaszustande.

Ich habe in meinen Arbeiten wiederholt darauf hingewiesen, daß es Eucken war, der zuerst klare Begriffe der Adsorption einführte, und daß meine quantitative Bearbeitung des Gegenstandes an diese anlehnte. Doch geht die spezielle Theorie Euckens keineswegs in



meine Ueberlegungen ein, um so weniger, als sich diese zur Bearbeitung des vorhandenen, von Berenyi und mir restlos verarbeiteten Materials nur in vereinzelten Fällen eignet.

Zu der von Eucken aufgeworfenen Frage nach der Anwendbarkeit der normalen Zustandsgleichung auf molekulare Schichten werde ich, sobald es äußere Umstände gestatten, anderweitig ausführlich Stellung nehmen.

Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie, Physikalisch-Chemische Abteilung.

1) Z. f. Elektroch. 28, 6 (1922). — 2) Diese Bemerkung habe ich im Vortrag von Herrn Eucken überhört und konnte daher in der Diskussion nicht zu ihr Stellung nehmen. — 3) Vgl. etwa M. Polanyi, Z. f. Elektroch. 26, 370 (1920). — 4) Vgl. A. Eucken, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 16, 345 (1914) Fußnote auf S. 348, sowie Z f. Elektroch. 28, 6 (1922) auf S. 9. — 5) Zeitschr. f. phys. Chemie 74, 129 (1910). — 6) Berechnet nach A. Eucken, Z. f. Elektroch., l. c., Gleichung (3): $c_x = c_\infty^{\frac{-X}{kT}}$ bei Einsetzung von $NX = 6600$, $T = 320$, $c_\infty = 0{,}00015$ g/ccm; N = Lohschmidtsche Zahl.

(Eingegangen: 20. Februar.)

BÜCHERSCHAU.

Thermodynamics and Chemistry by **F. H. MacDougall**, M. A., Ph. D., Associate Professor of Chemistry, University of Minnesota. New York: John Wiley & Sons, Inc.; London: Chapman & Hall, Ltd. 1921. 8°, 391 Seiten. Preis 5,50 $.

Ein Lehrbuch der Thermodynamik und ihrer physikalisch-chemischen Anwendungen, das berufen ist, eine eigene Stellung einzunehmen. Es ist das erste Buch auf diesem Gebiete, von dem man weder sagen kann, daß es die Thermodynamik bloß als Einführung in die physikalische Chemie betrachtet, noch, daß es die physikalisch-chemischen Anwendungen bloß als Illustrationen der thermodynamischen Sätze anführt. Einer ausführlichen, tief durchdachten allgemeinen Darstellung folgt eine reichhaltige Zusammenstellung von Spezialsätzen, die zusammengenommen eine kleine physikalische Chemie vom Standpunkte der Thermodynamik ausmachen.

Dem Studenten der physikalischen Chemie soll hier Gelegenheit geboten werden, einer ausführlichen exakten Darstellung der Hauptsätze der Wärmelehre zu folgen, ohne zu einem rein physikalischen Lehrbuch greifen zu müssen; es wird ihm die Arbeit erspart, die zur Herstellung des Kontaktes zwischen dem physikalischen und chemischen Standpunkte sonst nötig war.

Um diese Aufgabe zu lösen, muß freilich mit dem in physikalisch-chemischen Lehrbüchern üblichen schüchternen Gebrauch der Mathematik gebrochen werden. „Es soll nicht versucht werden, die große Zahl mathematischer Gleichungen, die man überall im Buche findet, zu entschuldigen. Sie sind gerade so wesentlich wie chemische Formeln in einem Lehrbuche der Chemie." So heißt es im Vorworte.

Uebrigens ist die Darstellung trotz mathematischer Hilfsmittel alles andere, als formal mathematisch. Im Gegenteil, dieses Buch veranschaulicht die Hauptsätze in unerreichter Weise, indem es die Gedankengänge durch markante, vielseitige Problemstellungen plastisch hervortreten läßt und Rechenaufgaben aufsetzt, durch die der Student die quantitative Bedeutung der einzelnen Variablen kennenlernt. Auch erleichtert der vorzügliche Stil das Verständnis.

Das Werk ist etwa folgendermaßen eingeteilt: die ersten 75 Seiten dienen zur Einführung der Grundbegriffe, sowie Grundsätze der physikalischen Chemie und des ersten Hauptsatzes. Es schien dabei die Tendenz vorzuherrschen, die spätere Darstellung des zweiten Hauptsatzes so weit als möglich zu entlasten und alle Hilfsbegriffe im voraus verdauen zu lassen. So werden unter anderem behandelt: Isotherme und adiabatische Kompression idealer Gase; reversible Vorgänge, Begriff des Gleichgewichts, des Carnot-Kreisprozesses, die Bedeutung der Wärmefunktion bei chemischen Umsetzungen, das (unrichtige) Thomsen-Berthelotsche Prinzip „maximaler Arbeit" usw.

Nun folgt eine Darstellung des zweiten Hauptsatzes, die sich im wesentlichen auf Planck stützt, wie dies in der Einleitung auch hervorgehoben wird. Doch wird auch hier jede Gedankenetappe an physikalisch-chemischen Beispielen hell erleuchtet. Die Aufgabensammlung, die dem Abschnitte (der 15 Seiten zählt) angehängt ist, sorgt dafür, daß der Student die Entropie nicht als „physikalisch unfaßbar" betrachte (wie dies von physiko-chemischer Seite oft der Fall ist), sondern erfahre, daß diese Größe ebenso handlich und konkret ist, wie etwa Wärmeinhalt oder sonst eine abgeleitete physikalische Größe.

Sehr bemerkenswert ist auch eine theoretische Aufgabe, die gleich an erster Stelle steht in dieser Sammlung: „Ist der Satz einwandfrei, daß Wärme nicht vollständig in Arbeit verwandelt werden kann?" Viel Verwirrung wird erspart bleiben, wenn jeder Student lernen wird, diese Frage selbständig zu beantworten.

Es folgen auf etwa 15 Seiten einige einfachste Anwendungen der beiden Hauptsätze, wie die thermodynamische Temperaturskala, sowie Ausdrücke für $c_p - c_v$ und für den Joule-Thomsen-Effekt, und erst hierauf werden die Bedingungen des thermodynamischen Gleichgewichts erörtert, und zwar nach dem Vorgange Plancks unter abwechselnder Verwendung der Entropie, der freien Energie und des thermodynamischen Potentials, je nach den Bedingungen des Gleichgewichts.

Diese Stelle ist der theoretische Höhepunkt des Buches: von hier ab geht es nun über mehr als 200 Seiten hindurch immer tiefer in spezielle Fragen ein. Der thermodynamische Aufbau der physikalischen Chemie wird bis ins einzelne ausgeführt. Die Hauptsätze machen dabei eine Entwicklung durch, die sie auf jene handliche Formen bringt, die in physikochemischen Lehrbüchern gebräuchlich sind.

Wichtig ist, daß der Student dabei zu einer einwandfreien Begründung und Formulierung der Gibbs-Helmholtzschen Gleichung gelangt, sowohl für Vorgänge bei konstantem Volum, als bei konstantem Druck. Ferner, daß die Methode des thermodynamischen Potentials die Reaktionsisochore direkt in der praktisch allein brauchbaren Form „für konstanten Druck" liefert. Als Mangel dürfte empfunden werden, daß die moderne Theorie starker Elektrolyte unberücksichtigt bleibt.

Verhältnismäßig kurz ist die Behandlung von Strahlung, Quantenhypothese und Nernstschem Wärmesatz, die das letzte Kapitel (35 Seiten) ausfüllt. Den modernen Studenten der Thermodynamik kann dieser Teil sicherlich nicht befriedigen. Man kann nur wünschen, daß der Autor diesem Mangel durch kräftigen Ausbau des modernen Teiles in der nächsten Auflage seines Buches abhilft.

Auch so ist das Buch aufs wärmste zu empfehlen. Nicht nur dem Physikochemiker, der dem Physiker im Verständnis der Thermodynamik — die ihm, ja fast wichtiger ist als jenem — nicht nachstehen will, sondern auch dem Physiker, der über die abstrakte Form der Hauptsätze hinaus will, um einen Blick in die Fülle der Früchte zu werfen, die diese erst in der physikalischen Chemie getragen haben. M. Polanyi.

Ludwig Boltzmanns Vorlesungen über die Prinzipe der Mechanik. III. Teil: Elastizitätstheorie und Hydromechanik. Herausgegeben von **Hugo Buchholz**. X und 216 Seiten mit 70 Textfiguren. Verlag von Joh. Ambros. Barth, Leipzig 1920. Preis geh. 21,60 Mk., dazu ein Teuerungszuschlag.

Die Schrift ist eine Sonderausgabe aus dem 1916 im Verlage von J. A. Barth erschienenen Werke von H. Buchholz über „Angewandte Mathematik". Da dieses Werk wesentlich astronomischen Inhalts war, so ist die gesonderte Ausgabe der in ihm nur als Anhang gegebenen Vorlesungen, die Boltzmann in München über Elastizitätstheorie und Hydromechanik gehalten hat, sehr zu begrüßen. Allerdings bringt das Buch nicht den gesamten Inhalt der Vorlesungen, wie sie Buchholz seinerzeit selbst gehört hat, sondern nur den allgemeinen Teil der Theorien, wobei der Begriff des elastischen und des hydrodynamischen Potentials besonders berücksichtigt ist. Diese zu bedauernde Beschränkung erklärt sich durch die ursprüngliche Art der Veröffentlichung als Teil eines anderen Werkes. Nicht behandelt werden vor allem, wie noch genauer angegeben werde, die Theorie der Biegung und der Schwingungen elastischer Stäbe, ferner gespannter schwingender Saiten und Membranen. Die Elastizitätstheorie umfaßt somit nur 109 Seiten, die Hydrodynamik nur 98 Seiten. Wenn es sich also auch nur um kurze Abrisse handelt, so wird es doch gewiß sehr interessieren, diese Gebiete in der Darstellungsweise eines so schöpferischen theoretischen Physikers, wie es Boltzmann war, kennenzulernen, und vielleicht ist es dem Herausgeber einmal in besserer Zukunft möglich, diese Vorlesungen vollständig und vor allem in ganz selbständiger Gestalt zu veröffentlichen, d. h. völlig losgelöst von den Beziehungen zu dem hier den Rahmen bildenden astronomischen Werk.

F. Jüttner.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Erster Vorsitzender: Geh. Hofrat Prof. Dr. Dr.-Ing. h. c. F. Foerster, Dresden-A., Hohestraße 46.
Zweiter Vorsitzender: Geh. Hofrat Prof. Dr. Karl Elbs, Gießen, Frankfurter Straße 50.
Schatzmeister: Dr. Max Buchner, Hannover-Kleefeld, Schellingstraße 1.
Geschäftsführer: Prof. Dr. Julius Wagner, Leipzig, Mozartstraße 7; erkrankt. Vertreter: Privatdozent Dr. Fr. Hein, Leipzig, Talstraße 7, II.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäß § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen usw., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 28. Februar einschließlich) zu erheben.

Nr. 1742. Kranz, Friedrich, Dipl.-Ing., Hannover, Callinstraße 5; durch Max Bodenstein.
„ 1743. Physikalisch-Technische Reichsanstalt, Charlottenburg, Marchstraße 25 B; durch Franz Hein.
„ 1744. Schmitt, Karl Otto, cand. chem., Leipzig-Co., Südstraße 80, II; durch Wilhelm Böttger.
„ 1745. Staatliche Porzellan-Manufaktur, Berlin NW 23, Wegelystraße; durch Franz Hein.
„ 1746. Cahn, Franz, cand. chem., Leipzig, Linnéstraße 7, I; durch Max Le Blanc.
„ 1747. Horovitz, Dr. Karl, Assistent am I. Physikal. Inst. d. Universität Wien, Wien IX, Boltzmanngasse 5; durch Stefan Meyer.
„ 1748. Griesbach, Dr. Robert, Chemiker, Ludwigshafen a. Rh.; durch Wilhelm Böttger.
„ 1749. Deutsche Sprengstoff-A.-G., Hamburg I, Europahaus; durch Paul Askenasy.
„ 1750. Sickel, Helmut, stud. chem., Leipzig-Schleussig, Rödelstraße 9; durch Wilhelm Böttger.
„ 1751. Müller, N.-L., Dr., Chefchemiker der Bosnischen Elektrizitäts-Aktiengesellschaft, Jajce; durch Franz Hein.
„ 1752. Schubert, Eduard, cand. chem., Leipzig-Gohlis, Pariser Straße 1; durch Wilhelm Böttger.
„ 1753. Grünthal, Emanuel, cand. chem., Berlin W 30, Landshuter Straße 17; durch E. H. Riesenfeld.
„ 1754. Cassel, Dr. phil. Hans, Charlottenburg, Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule zu Berlin-Charlottenburg; durch Karl Herrmann.
Nr. 1755. Röhre, Kurt, cand. chem., Leipzig, Fockestraße 1; durch Wilhelm Böttger.
„ 1756. Kayser, Ludwig, cand. chem., Leipzig, Elisenstraße 92, III; durch Wilhelm Böttger.
„ 1757. Wacker, Dr. Wolfgang, Burghausen; durch Hermann Pierstorff.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 1790. Velisek, Dr. Josef, Assistent der Böhmischen Technischen Hochschule in Brünn.
„ 1791. Möritz, Reinhold, cand. chem., Halle a. S., Bernhardystraße 41.
„ 1792. Dietzel, Dr. Richard, München, Karlstraße 29, Laboratorium für angewandte Chemie an der Universität.
„ 1793. Weil, Franz, Dresden, Institut für wissenschaftliche Photographie der Technischen Hochschule.
„ 1794. Jenssen, Dr.-Ing. Wilhelm, Berlin-Schöneberg, Meraner Straße 1.
„ 1795. Oßwald, Dr. Philipp, Höchst, Höchster Farbwerke.
„ 1796. Ditz, Dr. Hugo, o. ö. Professor für chemische Technologie anorganischer Stoffe an der Deutschen Techn. Hochschule in Prag.
„ 1797. Pfannmüller, Dr. Julius, Chemiker der Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Wolfen, Kreis Bitterfeld.
„ 1798. Jaenicke, Dr. phil. Johannes, Berlin-Lichterfelde, Margaretenstraße 37.
„ 1799. Zisch, Dr. phil. Walter, Assistent am Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem, Faradayweg 4/6.
„ 1800. Instituto di Chimica generale della R. Universita di Padova, Padua.

Adressenänderungen.

Nr. 905. Stern, Dr. Ernst, Chemiker, jetzt: Charlottenburg, Königsweg 26/27.
„ 1200. Beutner, Dr.-Ing. Reinhard, jetzt: Leiden, Holland, Lange Brug 87a.
„ 1326. Moest, Dr. Martin, jetzt: Boos i. B.
„ 1751. Hauffe, Dr. Otto, jetzt: Jülich.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Prof. Dr. Paul Askenasy, Karlsruhe (Baden). Druck von Wilhelm Knapp, Halle a. S.
Verlag „Chemie", Leipzig, Nürnberger Straße 48.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE
UND ANGEWANDTE PHYSIKALISCHE CHEMIE.

Z. f. Elektroch. Bd. 28. 1. März 1922. Nr. 5/6 (S. 113—160).

XXVI. Hauptversammlung
der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie, e. V., vom 14.—16. September 1921 in Jena.

Vorträge.

Herr Prof. Dr. Fritz Paneth-Hamburg:

ÜBER EINE METHODE ZUR BESTIMMUNG DER OBERFLÄCHE ADSORBIERENDER PULVER.

Es ist oft — auch schon im Verlauf dieser Tagung — darauf hingewiesen worden, daß es für das theoretische Verständnis der Adsorptionsvorgänge wichtig wäre, in jedem einzelnen Fall zu wissen, ob die adsorbierte Schicht in ein- oder mehrfacher Moleküldicke vorhanden ist, daß aber die Entscheidung dieser Frage bei den meist gebrauchten pulverförmigen Adsorbentien an der Unkenntnis der Oberflächenausdehnung des Adsorbens scheitert. Ich möchte Ihnen heute über ein Verfahren berichten, welches es im Fall vieler Salze ermöglicht, die Größe der Oberfläche rasch und sicher zu bestimmen.

Denken wir uns als Adsorbens ein schwer lösliches Salz, z. B. Bleisulfat, das ja sehr häufig, u. a. auch hier in Jena von Marc, zu Adsorptionsversuchen verwendet worden ist. Wir wollen die Frage zu beantworten suchen, wie groß die Oberfläche von 1 g eines bestimmten Bleisulfatpulvers ist. Wenn wir das $PbSO_4$ in einer gesättigten Lösung von Bleisulfat schütteln, so wird ein beständiger kinetischer Austausch zwischen den Molekülen $PbSO_4$ in Lösung und denen an der Oberfläche stattfinden; wären wir imstande, einen Teil der $PbSO_4$-Moleküle ohne Aenderung ihrer Eigenschaften zu kennzeichnen und dann ihre Verteilung zwischen Oberfläche und Lösung zu beobachten, so würde nach eingetretener Konstanz der Verteilung das Verhältnis der gekennzeichneten Moleküle an der Oberfläche zu den gekennzeichneten in der Lösung gleich sein dem Verhältnis der gesamten Moleküle an der Oberfläche zu den gesamten Molekülen in der Lösung, denn wir müssen annehmen, daß die gekennzeichneten Moleküle sich zwischen sämtlichen platzwechselnden Molekülen gleichmäßig verteilen. Diese Kennzeichnung ist nun durch Anwendung von „Radioelementen als Indikatoren" tatsächlich möglich; wenn wir in die Lösung ein radioaktives Bleiisotop, z. B. Thorium B, bringen, so wird sich dieses Isotop gleichmäßig zwischen den Bleiatomen an der Oberfläche des Adsorbens und in der Lösung verteilen müssen. Dieser Vorgang wird sich, mit dem Elektroskop verfolgt, als Adsorption des radioaktiven Thorium B darstellen, und die Messung des Adsorptionsgleichgewichts muß uns sämtliche zur Bestimmung der Oberfläche nötigen Daten liefern. Aehnliche Versuche wurden in anderem Zusammenhang schon vor längerer Zeit im Wiener Radiuminstitut ausgeführt[1]) und jetzt mit der für den vorliegenden Zweck notwendigen größeren Exaktheit gemeinsam mit Herrn Vorwerk wieder aufgenommen.

Die Grundformel, die den Vorgang beherrscht, lautet nach den obigen Erörterungen

$$\frac{\text{Isotop}_{\text{ads.}}}{\text{Isotop}_{\text{Lös.}}} = \frac{\text{Element}_{\text{Ob.}}}{\text{Element}_{\text{Lös.}}}.$$

Hierin läßt sich das Verhältnis

$$\text{Isotop}_{\text{ads.}} : \text{Isotop}_{\text{Lös.}}$$

durch eine Messung der Abnahme der Radioaktivität der Lösung gegenüber einer Vergleichslösung finden, da die fehlende Aktivität eben jener Menge des Isotops entspricht, die adsorbiert worden ist. Der Wert für $\text{Element}_{\text{Lös.}}$, die Menge des betreffenden Elementes in der gesättigten Lösung, ergibt sich im allgemeinen aus einer gewöhnlichen analytisch-chemischen Bestimmung, und die einzige Unbekannte, $\text{Element}_{\text{Ob.}}$, d. h. die Menge des Elements an der Oberfläche, und somit die gesuchte Größe der Oberfläche, ausgedrückt in Molekülen, läßt sich dann aus der obigen Formel berechnen. Wie man sieht, genügt ein einziger Adsorptionsversuch zur Oberflächenbestimmung.

Voraussetzung für die Anwendbarkeit des Verfahrens ist, daß die Oberfläche, die an dem kinetischen Austausch teilnimmt, eine scharf begrenzte Schicht ist, und daß nur zwischen ihr und der Lösung ein rasch verlaufender Platzwechsel der Moleküle stattfindet; daß also ein allmähliches Eindringen des radioaktiven Isotops in tiefere Schichten des Salzes, wenn es überhaupt stattfindet, so viel langsamer erfolgt, daß es von dem rasch verlaufenden Oberflächenvorgang unterschieden werden kann. Die Adsorptionszeitkurven, die in Fig. 41 wiedergegeben sind, und die beim Schütteln von verschiedenen

Mengen von $PbSO_4$ bzw $PbCrO_4$ mit Thorium B erhalten worden sind, lassen erkennen, daß sich tatsächlich schon nach kurzer Zeit das Gleichgewicht einstellt; schon nach 0,5 Minuten ist die Hauptmenge adsorbiert — bei noch krätigerem Schütteln wäre die Zeit gewiß noch kürzer — und die geringe allmähliche Zunahme der adsorbierten Menge, die auch nach 30 Minuten noch zu bemerken ist, ist wahrscheinlich auch nicht auf das Eindringen von Thorium B in tiefere Schichten des Kristalls zurückzuführen, sondern darauf, daß im Kristall feine Sprünge oder Spalten sind, in die die Flüssigkeit nur langsam hineindiffundieren kann, wodurch die verlangsamte Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts in diesen Partien erklärt wird. Die

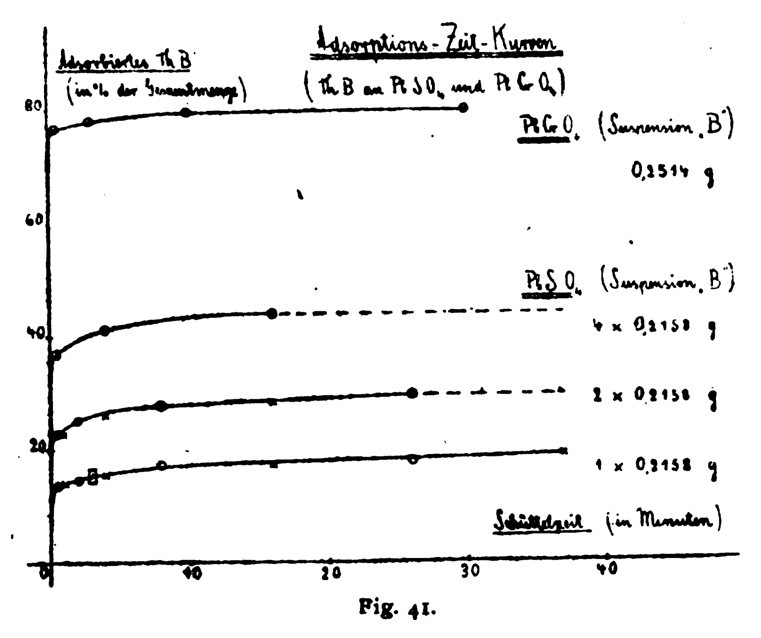


Fig. 41.

Konstanz der Einstellung ist so gut, daß die Zahlenwerte der an verschiedenen Tagen gemachten Versuche — sie sind auf der Zeichnung durch Kreuze und Ringe unterschieden — vollständig auf dieselbe Kurve zu liegen kommen; dies beweist auch, daß die Größe der Oberfläche der Kriställchen sich nicht etwa bei längerem Stehen der Lösung merklich ändert.

Gemäß der oben gegebenen Formel läßt sich aus jedem einzelnen Kurvenpunkt die Oberfläche des angewendeten $PbSO_4$ bzw. $PbCrO_4$ berechnen, und durch Reduktion auf 1 g des Adsorbens erhält man die spezifische Oberfläche des Präparats. Die Tabelle 1 zeigt die erhaltenen Werte.

Man sieht, daß die für die Adsorption in Betracht kommende Oberfläche mit der angewendeten Schüttelzeit langsam ansteigt, daß es aber bei Beschränkung auf ein und dieselbe Schüttelzeit gleichgültig ist, ob wir die ein-, zwei- oder vierfache Menge des Adsorbens verwenden, die Auswertung unserer Formel liefert stets innerhalb der recht engen Fehlergrenzen dieselbe spezifische Oberfläche. Danach trägt 1 g $PbSO_4$ dieser speziellen Herstellungsart annähernd $9 \cdot 10^{-4}$ g Pb (oder 1,47 mal soviel $PbSO_4$) an der Oberfläche, d. h. rund $^1/_{1000}$ der Moleküle dieser Körnchen befindet sich auf der Oberfläche. Bei Bleichromat, das ein viel feineres Pulver bildet, besteht die spezifische Oberfläche aus rund $70 \cdot 10^{-4}$ g Pb.

Tabelle 1.

Spezifische Oberfläche von Bleisulfat (in 10^{-4} g Pb).

Bleisulfat „B".

Menge des Adsorbens	Schüttelzeit (in Minuten)								
	0,5	1	2	3	4	8	16	26	37
1 × 0,2158 g	5,8	6,0	6,3	6,9	6,8	7,6	7,6	7,9	8,6
2 × 0,2158 g	5,4	5,4	6,1		6,5	7,1	7,2	7,7	
4 × 0,2158 g	5,4				6,5		7,2		

Konstanz der Werte für die spezifische Oberfläche unserer Präparate muß sich auch ergeben, wenn wir nicht die Menge des Adsorbens variieren, sondern die Menge des Blei in der Lösung vermehren, z. B. durch Zusatz von Bleinitrat. (Selbstverständlich muß immer in einer an $PbSO_4$ gesättigten Lösung gearbeitet werden.) Daß auch diese Folgerung aus unseren theoretischen Vorstellungen zutrifft, lehrt Tabelle 2, aus der man z. B. ersieht, daß auch bei einer Steigerung der Bleikonzentration in der Lösung von $0,8 \cdot 10^{-3}$ auf $26 \cdot 10^{-3}$ die Konstanz der errechneten spezifischen Oberfläche gewahrt bleibt.

Ein solcher willkürlicher Zusatz eines Salzes desselben Elements zur gesättigten Lösung des schwer löslichen Adsorbens, wie der hier verwendete Zusatz von Bleinitrat zur Bleisulfat-

Tabelle 2.

Spezifische Oberfläche von Bleisulfat (in 10^{-4} g Pb).

Bleisulfat „F".

Menge des Adsorbens	Menge des Pb in Lösung (in 10^{-3} g)					
	0,820	1,794	3,508	7,38	13,57	25,85
1,0056 g $PbSO_4$.	12,9	13,1	13,4	11,9	13,1	12,4
1,5084 g $PbSO_4$.	12,7	13,5	12,5	12,9	13,3	12,7

Bleisulfat „G".

Menge des Adsorbens	Menge des Pb in Lösung (in 10^{-3} g)					
	0,785	1,606	2,94	5,33	9,99	20,5
1,024 g $PbSO_4$.	10,0	10,0	10,5	9,8	10,3	10,3

lösung, kann unter Umständen zur Erhöhung der Genauigkeit der Versuche wertvoll sein. Denn erstens läßt sich die Größe „$\text{Element}_{\text{Lös.}}$" leichter bestimmen, wenn die Menge nicht allzu gering ist, und zweitens wird, wie ein Blick auf die Formel lehrt, die Genauigkeit des Resultats dann am größten sein, wenn $\text{Isotop}_{\text{ads}}$ und $\text{Isotop}_{\text{Lös.}}$ in der Nähe von 50 % bleiben; denn wenn z. B. infolge sehr starker Oberflächenentwicklung oder sehr geringer Löslichkeit des Adsorbens $\text{Isotop}_{\text{ads.}}$ auf 99 % steigt und $\text{Isotop}_{\text{Lös.}}$ dementsprechend nur mehr 1 % ist, fällt eine Ungenauigkeit der Messung von 1 % der Gesamtaktivität für das Verhältnis der beiden Zahlen ganz anders ins Gewicht, als wenn sie beide annähernd von derselben Größe sind.

Es sei erwähnt, daß wir bei einzelnen Präparaten eine Kontrolle der Größenordnung der erhaltenen Oberflächenwerte durch mikroskopische Untersuchungen vornehmen konnten. Die Kristalle von $PbSO_4$ „B" und „C" waren genügend groß und genügend gleichmäßig, um eine Bestimmung der Durchschnittswerte für Länge und Breite zu ermöglichen. Unter gewissen vereinfachenden Annahmen über die Kristallgestalt und aus der bekannten Dichte von $PbSO_4$ kann man aus der so im Mikroskop gefundenen geometrischen Oberfläche wieder auf die Anzahl der an der Oberfläche liegenden Moleküle $PbSO_4$ schließen. Den Vergleich der so auf radioaktivem und mikroskopischem Wege gefundenen Werte gibt Tabelle 3.

Tabelle 3.

Spezifische Oberfläche von Bleisulfat.

	Bleisulfat „B"	Bleisulfat „C"
Mikroskopisch bestimmt .	$3{,}3 \cdot 10^{-4}$ g	$6{,}1 \cdot 10^{-4}$ g
Radioaktiv bestimmt (3 Min. Schüttelzeit)	$6{,}4 \cdot 10^{-4}$ g	$10{,}7 \cdot 10^{-4}$ g

Man erkennt, daß die Größenordnung durchaus stimmt und daß auch die geringeren Absolutwerte, die die mikroskopische Untersuchung liefert, sich leicht so erklären lassen, daß wir hier einen Minimalwert finden müssen, da sämtliche Unebenheiten und Spalten der Kristallflächen nicht in Rechnung gezogen sind. Auch sind die Annahmen über die Kristallgestalt aus Gründen der Einfachheit bei der Unkenntnis des genauen Habitus der Kristalle so gewählt (quadratische Form des Querschnitts), daß sich die Oberfläche eher zu klein als zu groß ergeben muß.

Eine direkte mikroskopische Bestimmung ist natürlich nur bei sehr wenigen grobkristallinischen Pulvern mit einiger Genauigkeit ausführbar; das hier geschilderte radioaktive Verfahren ist aber auch für viel feinere Pulver als etwa Bleisulfat, vielleicht sogar für kolloide Suspensionen anwendbar und liefert vor allem viel zuverlässigere Werte. Es ist zunächst auf Salze beschränkt, von denen radioaktive Isotope zugänglich sind, doch dürfte es möglich sein, auch zur Oberflächenbestimmung anderer Salze einen Uebergang zu finden.

Als Beispiel einer Verwertung der durch dieses Verfahren erworbenen Kenntnis der Oberflächengröße sei erwähnt, daß wir die Versuche von Marc über Adsorption von Farbstoffen an Kristallen wieder aufgenommen haben und nun berechnen konnten, in welchem Verhältnis im Fall der „gesättigten Oberflächen" die Farbstoffmoleküle zu den Molekülen der Oberfläche stehen. Wir fanden, daß von dem Farbstoff Ponceau 2R im Maximum so viel adsorbiert wird, daß je ein Molekül Ponceau auf ungefähr 11 $PbSO_4$-Moleküle der Oberfläche zu liegen kommt[2]. Unter Berücksichtigung der verschiedenen spezifischen Dichte von Ponceau und Bleisulfat berechnet sich daraus eine Oberflächenbedeckung von 31 %. Die Versuche sprechen also durchaus zugunsten jener Theorien der Adsorption, welche annehmen, daß der adsorbierte Stoff höchstens eine monomolekulare Schicht bilden kann. Erst durch weitere Versuche mit Farbstoffen wird man entscheiden können, ob etwa auch hier infolge einer nicht würfelförmigen, sondern mehr flachen Form des Ponceaumoleküls die gesamte Oberfläche des Bleisulfats als bedeckt angesehen werden kann. Vorläufig soll dieser Versuch nur als Beispiel dafür dienen, zur Lösung welcher Probleme die hier skizzierte Methode der Oberflächenbestimmung von adsorbierenden Pulvern einen Zugang eröffnen kann[3].

1) K. Horovitz und F. Paneth, Wien. Ber. 123 (IIa), 1819 (1914); Zeitschr. f. physik. Chemie 89, 513 (1915); F. Paneth, Physik. Zeitschr. 15, 924 (1914). — 2) Die Zahlen sind auf Grund neuerer Versuche mit Ponceau gegenüber den beim Vortrag unter Vorbehalt genannten (1 Mol Ponceau auf rund 20 Mol $PbSO_4$) verbessert, ohne daß die allgemeinen Folgerungen dadurch eine Aenderung erleiden würden. — 3) Die ausführliche Arbeit — mit den Mikrophotogrammen der untersuchten Pulver — erscheint in der Zeitschr. f. physik. Chemie. Dort wird auch die für die Adsorption von Isotopen geltende Adsorptionsisotherme diskutiert.

(Fortsetzung des Berichtes folgt.)



DICHTE UND TEMPERATUR. III[1]).

Von *W. Herz.*

In der ersten Mitteilung über diesen Gegenstand konnte ich darauf aufmerksam machen, daß ein regelmäßiger Gang der Dichten homologer organischer Flüssigkeiten dann auftritt, wenn die spezifischen Gewichte bei hohen, den kritischen naheliegenden Temperaturen verglichen werden. Unter diesen Bedingungen findet immer mit wachsendem Molekelgewicht ein Steigen der Dichte statt. Ein ganz entsprechendes Anwachsen finden wir wieder, wenn wir die spezifischen Gewichte d homologer gesättigter Dämpfe beim Siedepunkt t zusammenstellen, während die Dichten s homologer Flüssigkeiten beim Siedepunkte fallen oder wachsen können oder auch Unregelmäßigkeiten aufweisen (Tabelle 1).

Tabelle 1.

	t°	s	d	Δd
Pentan	38	0.6083	0,003 179	
Hexan	69	0,6132	0,003 279	0,000 100
Heptan	98	0 6143	0,003 400	0,000 121
Oktan	124	0 6129	0 003 636	0,000 236
Propylformiat	83	0,8303	0,003 360	
Propylacetat	102	0,7932	0,003 543	
Diisopropyl	58	0,6262	0,003 297	
Diisobutyl	108,5	0,6914	0,006 097	
Methylacetat	59.5	0,8807	0,003 033	
Methylpropionat	79.5	0,8414	0,003 156	0,000 123
Methylbutyrat	101	0 8056	0,003 407	0,000 251
Methylacetat	59,5	0,8807	0,003 033	
Aethylacetat	77,2	0,8282	0,003 234	0,000 201
Propylacetat	102	0.7932	0,003 543	0,000 309
Methylalkohol	64 7	0,7510	0 001 222	
Aethylalkohol	78,4	0,7362	0,001 65	0,000 043
Propylalkohol	97,2	0,7353	0,002 06	0,000 041

Das regelmäßige Steigen mit wachsendem Molekelgewicht zeigen die Werte unter d. In denjenigen Beispielen, wo drei oder mehr homologe Stoffe zur Vergleichung kommen, ergibt sich fast ausnahmslos, daß die Dichteunterschiede Δd mit größerem Molekelgewicht zunehmen.

Dieselbe Steigerung, wie sie in homologen Reihen erscheint, tritt auch auf, wenn das Molekelgewicht nicht durch Eintritt einer CH_2-Gruppe, sondern durch ein größeres Atomgewicht eines analogen Elementes vermehrt ist (Tabelle 2).

Tabelle 2.

	t°	s	d
Kohlenstofftetrachlorid	76,5	1,4833	0,005 553
Zinntetrachlorid	114	1,9805	0,008 534

Ein sehr eigenartiges Verhalten finden wir, wenn wir die Dichten eines gesättigten Dampfes mit den entsprechenden Dichten eines höheren Homologen bei verschiedenen Temperaturen vergleichen (Tabelle 3).

Beim Wachsen der Temperatur wird das Verhältnis der Dichten der gesättigten Dämpfe

1) Die beiden früheren Mitteilungen befinden sich in der Z. f. Elektroch. 25, 145, 215 (1919).

Tabelle 3.

	70°	100°	140°	180°	220°	260°
Pentan	0,007 862	0,016 26	0 038 6	0,093 5	—	—
Hexan	0,003 367	0,007 54	0,018 66	0,042 28	0,101 1	—
Heptan	0,001 460	0,003 597	0,009 785	0 022 42	0,048 92	0,128 7
Oktan	—	—	0 005 405	0.013 16	0,028 74	0,062 23
Pentan / Hexan	2,335	2,156	2,068	2,211	—	—
Hexan / Heptan	2,306	2,096	1,907	1,886	2,067	—
Heptan / Oktan	—	—	1,810	1,703	1,702	2,068

zuerst kleiner, geht durch ein Minimum und steigt dann wieder an, und genau die gleiche Erscheinung findet sich in allen Fällen wieder (Tabelle 4).

Bei dem Verhältnis Essigsäure : Propionsäure reicht die Temperatur von 280° noch nicht aus, um das Ansteigen zu ergeben. Es ist der einzige Fall, wo nur der absteigende Ast der Kurve zur Beobachtung gelangt ist.

Den analogen Verlauf zeigen auch die Dichteverhältnisse der gesättigten Dämpfe von Kohlenstoff- und Zinntetrachlorid, wo also die Vermehrung des Molekelgewichts nicht auf dem Zutritt von CH_2, sondern auf dem größeren Atomgewicht des Zentralatoms beruht (Tabelle 5).

Die Dichteverhältnisse liegen im allgemeinen um 1,4—2,2 herum. Auffällig hoch ist das Verhältnis Propionsäure : Buttersäure bei 190° mit 3,1, und besonders niedrig sind die Quotienten Methylalkohol : Aethylalkohol. Hierbei ist der Verlauf der Dichteverhältnisse auch insofern interessant, als der Quotient einmal unter Eins herabgeht; während bei fast allen Temperaturen die Dichte des Methylalkohols größer als die des Aethylalkohols ist, werden die spezifischen Gewichte bei 200° gerade umgekehrt angegeben.

Betrachtet man schließlich die Dichteverhältnisse einer Flüssigkeit und ihres gesättigten Dampfes bei derselben Temperatur für homologe Glieder einer Reihe, so steigen die Quotienten ausnahmslos mit wachsendem Molekelgewicht an. Als Auswahl der zahlreichen Beispiele seien erwähnt (Tabelle 6).

Tabelle 4

	70°	100°	150°	200°	230°
Methylacetat	0,004 193	0,009 671	0,030 26	0,086 58	0,202 8
Methylpropionat	0,002 331	0,005 714	0,019 05	0,052 36	0,096 62
Methylbutyrat	—	0,003 300	0,011 68	0,032 68	0,058 48
Methylacetat / Methylpropionat	1,799	1,692	1,588	1,653	2,099
Methylpropionat / Methylbutyrat	—	1,731	1,631	1,602	1,653

	90°	150°	200°	230°
Methylacetat	0,007 440	0,030 26	0,086 58	0,202 8
Aethylacetat	0,004 677	0,020 70	0,057 97	0,113 1
Propylacetat	0,002 457	0,119 5	0,033 90	0,061 54
Methylacetat / Aethylacetat	1,591	1,462	1,493	1,793
Aethylacetat / Propylacetat	1,903	1,732	1,710	1,838

	100°	150°	200°	250°
Propylformiat	0,005 432	0,017 70	0,047 17	0,134 0
Propylacetat	0,003 328	0,011 95	0,033 90	0,093 90
Propylformiat / Propylacetat	1,632	1,481	1,391	1,427

	80°	150°	200°
Diisopropyl	0,006 024	0,028 25	0,078 31
Diisobutyl	0,002 898	0,015 05	0,037 38
Diisopropyl / Diisobutyl	2,079	1,877	2,095

	100°	150°	200°	230°
Methylalkohol	0,003 984	0,015 62	0,050 75	0,1187
Aethylalkohol	0,003 51	0,014 88	0,050 8	0,1135
Propylalkohol	0,002 26	0,010 60	0,035 3	0,0704
Methylalkohol / Aethylalkohol	1,135	1,050	0,999	1,046
Aethylalkohol / Propylalkohol	1,553	1,403	1,439	1,612

	190°	240°	280°
Essigsäure	0,016 81	0,043 27	0,0883
Propionsäure	0,010 3	0,029	0,060
Buttersäure	0,003 3	0,020	0,036
Essigsäure / Propionsäure	1,632	1,492	1,472
Propionsäure / Buttersäure	3,121	1,450	1,667

Tabelle 5.

	100°	150°	200°	250°	280°
Kohlenstofftetrachlorid	0,010 27	0,030 40	0,074 18	0,1754	0,3597
Zinntetrachlorid	0,005 747	0,020 33	0,054 59	0,1280	0,2160
Kohlenstofftetrachlorid / Zinntetrachlorid	1,787	1,495	1,359	1,370	1,665

Zusammenfassung.

Bei homologen Verbindungen wachsen die Dichten der gesättigten Dämpfe beim Siedepunkte mit den Molekelgewichten; die Dichtedifferenzen nehmen in derselben Reihenfolge zu. Das Verhältnis der Dichte eines gesättigten

Tabelle 6.

150°							
Pentan		Hexan		Heptan		Oktan	
s	d	s	d	s	d	s	d
0,4604	0,0476	0,5207	0,022 99	0,5598	0,012 22	0,5875	0,006 863
s : d 9,67		s : d 22,65		s : d 45,81		s : d 85,61	

100°						200°			
Methylalkohol		Aethylalkohol		Propylalkohol		Kohlenstofftetrachlorid		Zinntetrachlorid	
s	d	s	d	s	d	s	d	s	d
0.7140	0,003 984	0,7157	0,003 51	0,7325	0,002 26	1,1888	0.07418	1,7224	0,054 59
s : d 179,2		s : d 203,9		s : d 324,1		s : d 16,02		s : d 31.55	

Dampfes zur entsprechenden Dichte eines höheren Homologen nimmt mit wachsender Temperatur zuerst ab und steigt dann wieder an. Das Dichteverhältnis einer Flüssigkeit und ihres gesättigten Dampfes bei einer bestimmten Temperatur wird bei homologen Verbindungen mit zunehmendem Molekelgewicht größer.

Breslau, Universität, Physikalisch-Chemische Abteilung, den 14. Januar 1922.

NEUE VERSUCHSANORDNUNG ZUR ERZIELUNG DER ATOMZERTRÜMMERUNG.

(Ein Vorschlag.)

Von *Hermann Elbertshagen.*

Eines der gegenwärtig meistbearbeiteten Probleme der physikalischen Chemie ist das der Atomzertrümmerung. Es ist zwar schon gelungen, N und Cl in Gase von geringerem Atomgewicht abzubauen. Die hierzu nötige Apparatur ist jedoch eine so komplizierte, das Ergebnis ein qualitativ und quantitativ so geringes, daß das Problem praktisch noch als ungelöst bezeichnet werden muß.

Soddy vertritt die Ansicht, daß es gelingen müsse, durch plötzlichen Ausgleich hoher elektrischer Potentialdifferenzen, mit Hilfe des Funkens also, die materiellen Atome in ihre Bausteine zu spalten. Denn auf die Moleküle der chemischen Elemente und Verbindungen wirkt ja der elektrische Funke durchaus analytisch. Auch dort, wo er Synthesen veranlaßt, wie die des O_3 aus normalem O oder des NO_2 aus N und O, muß diesen notgedrungenerweise eine Molekularzertrümmerung vorausgehen. Die naszierenden Atome schließen sich dann eo ipso zu den genannten Verbindungen zusammen. Da man sich nun die Bindung innerhalb der Atome ebenso elektrischer Natur denkt wie die chemische Affinität, so liegt der Schluß in der Tat nahe, dem elektrischen Funken auch atomzertrümmernde Eigenschaften zuzuschreiben. Allerdings meint Soddy, daß die von uns erzeugten elektrischen Potentialdifferenzen noch zu gering seien, um diese Eigenschaften zu betätigen.

Vielleicht ließe sich aber vermittelst einer besonderen Versuchsanordnung das gewünschte Ziel schon jetzt erreichen. Mein Vorschlag ist, zwischen die Elektroden einer Funkenanlage von höchstmöglicher Spannung eine, zunächst geringe, Menge eines stärkst komprimierten atomaren Gases zu schalten, und zwar eines Gases von großem Atomgewicht, da schwere Atome instabiler zu sein scheinen als leichte; z. B. Nt- oder Hg-Dampf. Denn auch Metalle lassen sich ohne weiteres verwenden, da sie sich im Gaszustand wie Dielektrika verhalten.

Da nun ein solches stärkst komprimiertes Gas mit einatomigen Molekeln, ein Gas also, das auf sein kleinstes Volumen reduziert wurde, keine, oder wenigstens keine miteinander kommunizierende Atomzwischenräume mehr enthält, so kann der elektrische Funke, wenn er es durchschlägt, seinen Weg nur durch das Innere der Atome selbst nehmen, was nur unter Störung des intraatomistischen Gleichgewichtes, d. h. unter teilweiser oder vollständiger Sprengung der Atome möglich ist, insbesondere, da ja ein Funke aus Elektronen besteht wie ein Atom.

Sollten sich jedoch trotz dieser Versuchsanordnung die gegenwärtig erzeugbaren elektrischen Spannungen als zu gering erweisen, so hätten wir ein einfaches Mittel in der Hand, sie durch Isolation der Transformatoren mit ebensolchen stärkst komprimierten Gasen bis zum gewünschten Punkt zu erhöhen. Denn bis jetzt

scheiterte eine weitere Steigerung der elektrischen Spannung einzig an der Unvollkommenheit auch unseres besten Isolators des Oels.

Die für unsere Zwecke geeignetste Stromstärke und damit Stromarbeit ließe sich erst beim Versuch selbst erproben, was weiter keine Schwierigkeiten hätte.

Breslau, Sternstraße 114.

(Eingegangen: 1 Dezember.)

DIE KRISTALLINISCHE ABSCHEIDUNG VON METALLEN DURCH ELEKTROLYSE MIT HOHEN STROMDICHTEN. I. BLEI.

Von *A. Günther-Schulze.*

(Mitteilung aus der Physikalisch Technischen Reichsanstalt.)

Bei nicht allzu geringer Stromdichte scheidet sich bekanntlich Blei aus Bleinitratlösung in Form langer Kristallnadeln ab.

Die vorliegende Arbeit hat den Zweck, die bei dieser Abscheidung herrschenden Gesetzmäßigkeiten aufzusuchen.

Die Bevorzugung einer bestimmten Richtung bei der elektrolytischen Abscheidung eines Metalles kann zwei Ursachen haben eine geometrische und eine kristallinische.

Da hier die kristallinische Ursache untersucht werden soll, ist zuvor festzustellen, wie die geometrische Ursache auf die Metallabscheidung wirkt und wie man sie möglichst ausschalten kann, um die kristallinische Ursache möglichst rein zu erhalten

I. Die geometrische Beeinflussung der kathodischen Metallabscheidung.

Annahme 1: Ein Glaszylinder sei mit der Lösung eines elektrolytisch abscheidbaren Metalles vollständig gefüllt und an den Endflächen durch ebene Platten desselben Metalles verschlossen. Werden die Platten als Elektroden an Spannung gelegt, so verlaufen die Stromlinien im Elektrolyten einander parallel und in gleicher Dichte von der Anode zur Kathode.

Annahme 2: Das Metall möge in einer Kristallform kristallisieren, deren Auflösungswie Wachstumsgeschwindigkeit von der Richtung unabhängig ist.

Annahme 3: Weder bei der Auflösung, noch bei der Abscheidung seien Verzögerungserscheinungen vorhanden, die eine mit der Stromdichte zunehmende Potentialdifferenz zwischen Kathode und Elektrolyt zur Folge haben.

Wie wächst die Kathode bei diesen drei Annahmen rein geometrisch?

Ohne weiteres leuchtet ein, daß, wenn an der Kathode aus irgendeinem Grunde sich an einer Stelle etwas mehr Metall abgeschieden hat als an den anderen Stellen, dann sofort an dieser Stelle die Dichte der Stromlinien etwas größer sein wird, weil die Entfernung dieser Stelle von der Anode und damit der Teilwiderstand bis zu ihr geringer ist. Diese größere Stromliniendichte führt zu einer vermehrten Abscheidung, also einem schnelleren Wachstum an dieser Stelle. So steigert sich der Vorgang selbst, so daß an der betrachteten Stelle zuerst ein Buckel, dann eine Spitze entsteht.

Die glatte Metallabscheidung wäre also selbst bei einem isotropen Metalle und parallelen Stromlinien gleicher Dichte ein labiler Vorgang.

Läßt man die Annahme der Isotropie fallen und wählt man ein Metall, das in bestimmten Kristallrichtungen leichter abgeschieden wird als in anderen, so werden sich infolge des regellosen Durcheinanderliegens der Mikrokristalle der Kathodenoberfläche beim Beginn der Abscheidung stets Kristallite finden, deren günstigste Abscheidungsrichtung mit der Richtung der Stromlinien zusammenfällt, d. h. auf der Oberfläche der Kathode senkrecht steht. Die beiden Vorgänge der Spitzenbildung durch Konzentration der Stromlinien und durch einseitiges Kristallwachstum werden sich gegenseitig unterstützen und zu einem schnellen Emporschießen von Kristallnadeln führen.

Weiter werde die Annahme der verzögerungsfreien Elektrodenvorgänge fallen gelassen und angenommen, daß Verzögerungserscheinungen vorhanden sind, die bewirken, daß die zur Abscheidung erforderliche Potentialdifferenz mit der Stromdichte mehr oder weniger stark ansteigt.

Eine derartige Wirkung läßt sich dadurch erzielen, daß ein Elektrolyt gewählt wird, der die abzuscheidenden Ionen selbst nur in außerordentlich geringer Konzentration enthält, während eine große Menge von ihnen in einer gebundenen, nicht unmittelbar abscheidbaren Form vorhanden ist und der Uebergang aus der gebundenen in die freie Form Zeit beansprucht.

Verzögerungserscheinungen dämpfen die an der Kathode bestehende Labilität der Abscheidung, denn sobald die Stromdichte an irgendeiner Stelle aus den oben angegebenen Gründen zuzunehmen beginnt, wächst sogleich die zur Abscheidung erforderliche Potentialdifferenz an dieser Stelle und schränkt damit die Zunahme der Stromdichte um so mehr ein, je stärker sie selbst mit der Stromdichte zunimmt.

Die Verwendung dieser Verzögerungserscheinungen zur Erzielung glatter Niederschläge ist in der Galvanotechnik seit langem üblich.

Es zeigt sich also, daß die Anordnung der einander parallel gegenübergestellten Elektroden für die Untersuchung der spezifischen Abscheidungsformen der Metalle die denkbar schlechteste ist, weil sie die Spitzenbildung durch Stromlinienkonzentration und durch einseitiges Kristallwachstum unauflösbar durcheinandermischt.

II. Störungsfreie Elektrodenanordnung.

Will man das Kristallwachstum für sich untersuchen, so muß man eine Elektrodenanordnung wählen, bei der die Ausbildung einer Spitze auf der Kathode keine Konzentration der Stromlinien auf die Spitze zur Folge hat.

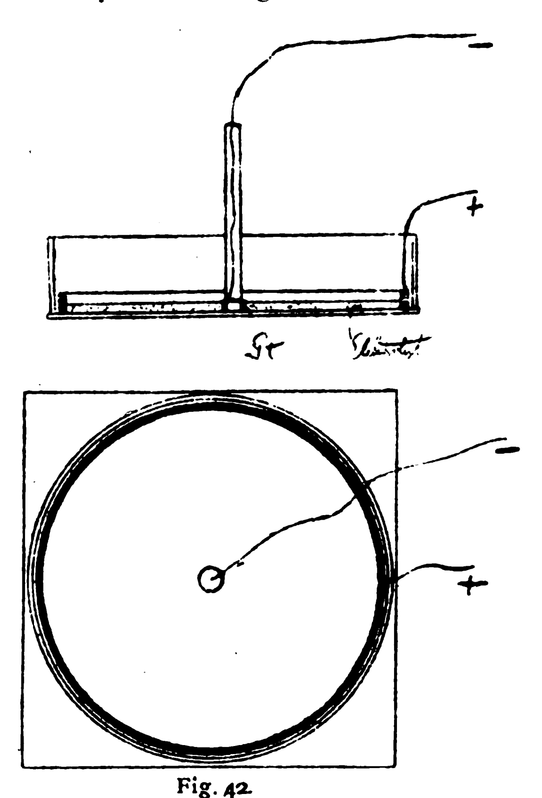


Fig. 42.

Die günstigste Elektrodenanordnung dieser Art sind für den Raum zwei konzentrische Kugeln, für die Fläche zwei konzentrische Kreise, derart, daß der Radius der äußeren Elektrode sehr groß gegen den der inneren, der Kathode, ist.

Wächst aus der Kathode ein Kristall um einen Betrag a heraus, der klein gegen den Abstand der beiden Elektroden ist, so ist die Stromliniendichte an seiner Spitze dadurch nur um einen sehr geringen Betrag größer geworden.

Deshalb wurde für die zu beschreibenden Versuche die Anordnung der Fig. 42 gewählt. Die flächenhafte Ausbildung der Zelle wurde bevorzugt, weil die Erscheinungen in zwei Dimensionen leichter zu übersehen sind als in drei und weil außerdem besonders bei Blei bei räumlicher Anordnung der Elektroden die an der Kathode entstehenden Bleikristalle durch ihre Schwere sehr bald abreißen und zu Boden sinken, während sie bei flächenhafter Anordnung der Elektroden von vornherein auf dem Boden des Gefäßes aufliegen.

Die Kathode war ein Platinzylinder von 4 mm äußerem Durchmesser und einer durch Siegellack begrenzten Höhe von 2,75 mm, die Anode ein Bleiring von 160 mm innerem Durchmesser.

Die Oberfläche der Kathode betrug beim Beginn des Versuches 0,345 qcm. Die Elektroden befanden sich in einem flachen zylindrischen Glasgefäß mit ebenem Boden, der 2,75 mm hoch vom Elektrolyten bedeckt war. Das Gefäß konnte auf ein Blatt Papier mit konzentrischen Ringen von je 5 mm Abstand gestellt werden, mit deren Hilfe die Wachstumsgeschwindigkeit der kathodisch gebildeten Kristalle gemessen werden konnte.

III. Messung der Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle.

Dieses geschah in der Weise, daß mit Hilfe einer Stoppuhr die Zeit festgestellt wurde, innerhalb deren bei einer gegebenen Stromstärke der oder die aus der Kathode hervorwachsenden Kristalle eine Länge von 10, 15, 20, 25 mm usw. erreicht hatten.

Bei geringen Stromstärken wuchs in der Regel nur ein Kristall hervor, bei großen Stromstärken dagegen ein vollständiger Kranz. Dabei war die Wachstumsgeschwindigkeit der einzelnen Kristalle erstaunlich gleichmäßig, so daß sie ringsum zu gleicher Zeit die einzelnen konzentrischen Kreise erreichten.

Die Tabelle 1 gibt ein Beispiel derart gemessener Werte.

Tabelle 1.
Wachstumsgeschwindigkeit von Bleikristallen in cm/sec·10^{-3}.

		3	2	1	0.5
Strom: Amp.		3	2	1	0.5
Anfangsstromdichte an der Kathode: Amp/qcm		870	580	290	145
Länge der Kristalle	2—10 mm	210	191	129	100
	10—20 „	200	189	125	125
	20—30 „	217	145	121	85.5
	30—40 „	78.8	84	109	32.3
	40—50 „	115	77	70	—

Wie Tabelle 1 zeigt, nehmen die Geschwindigkeiten mit zunehmender Länge der Kristalle ab. Der Grund liegt darin, daß mit der Länge der Kristalle der Umfang des von ihnen erreichten Kreises zunimmt, und da immer neue Kristalle seitlich sich ansetzen und die Lücken füllen, die Stromdichte am einzelnen Kristall abnimmt.

Deshalb wurden die Werte der Tabelle 1 in ein Koordinatensystem eingetragen und graphisch auf die Wachstumslänge 0, d. h. die Kathoden-

oberfläche im Abstande 2 mm vom Mittelpunkte extrapoliert.

So ergab sich die in Tabelle 2 wiedergegebene Beziehung zwischen Stromstärke und anfänglicher Wachstumsgeschwindigkeit in derjenigen Richtung, in der der Kristall am schnellsten wächst. Der Elektrolyt war gesättigte Bleinitratlösung.

Tabelle 2.

i Stromstärke Milliamp.	v_a Anfängliche Wachstumsgeschwindigkeit cm/sec·10—3	$\frac{v_a}{i}$
3000	206	0,068 7
2000	193	0,096 5
1000	130	0,130
500	102	0,204
250	56	0,224
140	47	0,335
125	38	0,304
120	30	0,250
100	5	0,050
80	2,4	0,030
62,5	0,90	0,014 4
60	0,85	0,014 2
32	0,29	0,009 07
8	0,042 9	0,005 36
2	0,003 04	0,001 52
0	0	0,000 267 *)

*) Bei Annahme glatter Bleiabscheidung auf der Kathode, die bei äußerst geringer Stromdichte vorhanden ist.

Die Werte der Tabelle 2 sind in Fig. 43 u. 44 als Kurve aufgetragen, und zwar in Fig. 43 in großem Maßstabe die untere, in Fig. 44 in kleinerem Maßstabe die ganze Kurve.

Die Betrachtung der entstandenen Kristalle ergab, daß sie bei geringen Stromstärken einen schwertartigen Typus hatten, d. h. ihre Ausdehnung in der einen Richtung war wesentlich größer als in der zweiten und diese wieder wesentlich größer als in der dritten.

Ferner wurde die Abscheidungsgeschwindigkeit v_a für eine Lösung bestimmt, die stets an $Pb(CH_3COO)_2$ 1,37 n. war und der außerdem steigende Mengen von $NaCH_3COO$ zugesetzt wurden. Dieses drückt die Dissoziation des $Pb(CH_3COO)_2$ weitgehend herab.

Die Tabelle 3 enthält die Ergebnisse, die mit einer Stromstärke von 500 Milliamp. erhalten wurden.

Die Tabelle 3 zeigt, daß v_a bei konstanter Gesamtkonzentration des Pb durch den Zusatz von $NaCH_3COO$ stark verringert wird. In einer 1,37 n. $Pb(CH_3COO)_2$-Lösung, die gleichzeitig an $NaCH_3COO$ 1,0 n. ist, weist v_a nur noch den zehnten Teil der Größe auf, die es in reiner Bleiazetatlösung hatte. In ähnlicher Weise nimmt die Konzentration der freien Bleiionen ab. Die

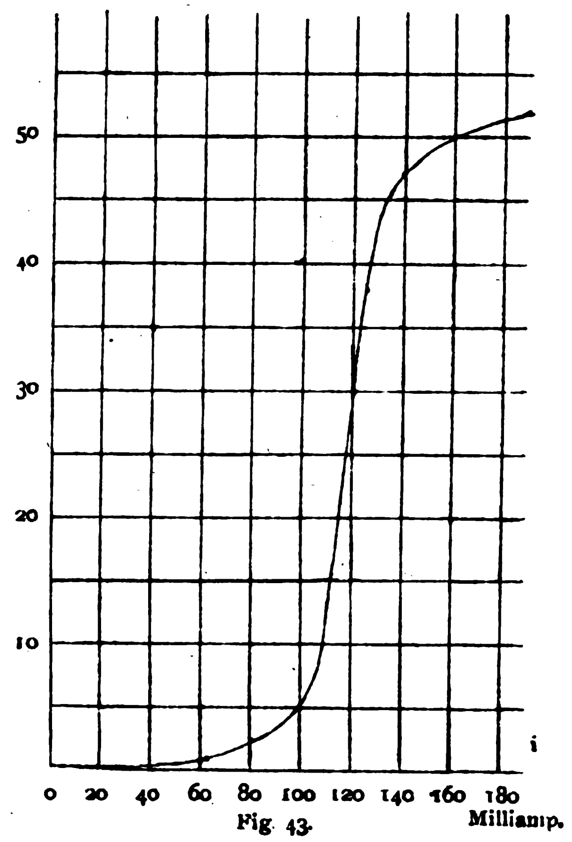


Fig. 43.

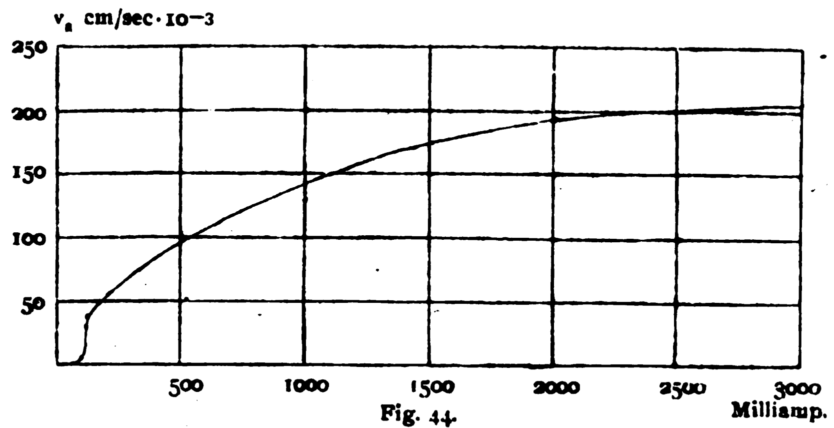


Fig. 44.

Tabelle 3.

v_a in $Pb(CH_3COO)_2$, 1,37 n.

Gehalt an $NaCH_3COO$ in g-äq/Liter	0,01	0,03	0,1	0,3	1,0
Kristallänge 2—10 mm	100	91	52,7	24,3	10,0
" 10—20 "	46	47	27,0	14,7	6,7
" 20—30 "	31,3	31,3	24,4	8,7	7,2
" 30—40 "	14,7	20,8	13,9	11,1	6,3
" 40—50 "	11,1	14,3	13,3	10,5	6,1

Tabelle 3 zeigt also deutlich, daß es nur auf diese ankommt.

Endlich wurde noch untersucht, wie sich bei hohen Stromdichten ein Elektrolyt verhält, in dem sich sowohl Bleiionen wie Kupferionen befinden.

Die elektrochemischen Potentiale von Pb und Cu sind:

$$\begin{array}{lr} & \varepsilon_h \\ Pb \mid 1{,}0\ n.\ Pb(NO_3)_2 \ \ldots & -0{,}148, \\ Cu \mid 1{,}0\ n.\ CuSO_4 \ \ldots & +0{,}307. \end{array}$$

Infolgedessen lassen sich elektroanalytisch Kupfer und Blei quantitativ voneinander trennen.

Milliäquivalente
1,4 1,2 1,0 0,8 0,6 0,4 0,2 0
Cu
Pb
0 500 1000 1500 2000 Milliamp.

Fig. 45.

Ganz anders wird das Bild bei hohen Stromdichten. In das beschriebene flache Gefäß mit der Pt-Kathode von 0,345 qcm Oberfläche wurde eine Lösung gefüllt, die an $Pb(NO_3)_2$ 2,4 n. und an $Cu(NO_3)_2$ 0,6 n. war; die Bleianode wurde durch eine Kupferanode ersetzt.

Die auf der Pt-Kathode niedergeschlagenen Metallmengen wurden in HNO_3 gelöst und elektroanalytisch bestimmt.

Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 4 und Fig. 45 zusammengestellt.

Tabelle 4.

Niedergeschlagene Mengen in Milliäquivalenten.

Stromstärke Amp.	Stromdichte Amp/qdm	Versuchsdauer Minuten	H	Cu	Pb
2	580	1	0,348	0,755	0,14
1	290	2	0,382	0,494	0,367
0,5	145	4	0	0,374	0,869
0,25	72,5	8	0	0,098	1,145
0,125	36,3	16	0	0,098	1,145
0,0315	9,1	64	0	0,494	0,749
0,0150	4,35	134,4	0	0,841	0,402
0,0080	2,32	250	0	1,063	0,180

Während hier bei der geringsten angewandten Stromdichte fast nur Cu niedergeschlagen wird, steigt mit Zunahme des Stromes die Bleiabscheidung auf Kosten der des Kupfers außerordentlich an, bis bei etwa 60 Amp/qdm fast nur Blei abgeschieden wird.

Zusammenfassung.

1. Es wird dargelegt, wie die geometrische Anordnung der Elektroden einerseits, die Abhängigkeit der Abscheidungsgeschwindigkeit von der Kristallrichtung andererseits auf die Form der Abscheidung wirken und wie sich die zweite Erscheinung möglichst störungsfrei beobachten läßt.

2. Es wurde die Abhängigkeit der Kristallwachstumsgeschwindigkeit von der Stromstärke für die Abscheidung von Blei aus gesättigter Bleinitratlösung untersucht.

3. Die Wachstumsgeschwindigkeit der Bleikristalle nimmt stark ab, wenn die Dissoziation von Bleiazetat durch Zusatz von Natriumazetat herabgedrückt wird.

4. Aus einer Lösung, die sowohl Bleiionen, als auch Kupferionen enthält, wird bei einer bestimmten hohen Stromdichte fast nur Blei abgeschieden.

(Eingegangen: 15. Februar.)

DER ZUSAMMENHANG ZWISCHEN MAXIMALER ELEKTROLYTISCHER METALLABSCEIDUNGSGESCHWINDIGKEIT UND DER HYDRATATION DER METALLIONEN.

Von *A. Günther-Schulze.*

Die folgende Untersuchung ist die unmittelbare Fortsetzung der vorangehenden Arbeit: „Die kristallinische Abscheidung von Metallen durch Elektrolyse mit hohen Stromdichten. I. Blei", und von dieser nur getrennt, um die experimentellen Ergebnisse und die theoretischen Folgerungen auseinanderzuhalten.

I. Feststellung eines Sättigungsstromes verschiedener Größe in den drei verschiedenen Kristallrichtungen.

Wenn das Verhältnis der drei Wachstumsgeschwindigkeiten in den drei Richtungen eines Metallkristalls von der Stromstärke unabhängig ist, so wächst in jeder Richtung die Lineardimension proportional der dritten Wurzel aus der Stromstärke:

$$v_a = b_1 \sqrt[3]{i},$$
$$v_b = b_2 \sqrt[3]{i},$$
$$v_c = b_3 \sqrt[3]{i}.$$

Tabelle 2 und Fig. 43 u. 44 der vorhergehenden Arbeit zeigen, daß dieses durchaus nicht der Fall ist. v_a, die größte Wachstumsgeschwindig



keit, wächst anfangs nicht nur schneller als $\sqrt[3]{i}$, sondern sogar schneller als i.

Also ist das Verhältnis der Wachstumsgeschwindigkeiten der drei Richtungen von der Stromstärke abhängig.

Die Wirkung einer derartigen Abhängigkeit ergibt sich durch folgende Ueberlegung: Wenn das Verhältnis der Wachstumsgeschwindigkeiten von der Stromstärke unabhändig ist, und es ist mit einer Stromstärke i in der Zeit t ein Kristall gegebener Form erzeugt, so muß sich der gleiche Kristall mit 2i in der Zeit $\frac{t}{2}$ erzeugen lassen. Ist dagegen im Extrem in einer Richtung die Wachstumsgeschwindigkeit bei den benutzten Stromstärken von der Stromstärke unabhängig, d. h., besteht in dieser Richtung ein Sättigungsstrom, so kann in dieser Richtung beim Gesamtstrom 2i in der Zeit $\frac{t}{2}$ nur halb soviel Blei abgeschieden werden als zuvor in der Zeit t. Also muß in den beiden anderen Richtungen bei 2i in $\frac{t}{2}$ doppelt soviel Blei abgeschieden werden, als bei i in der Zeit t. Es ist also in jeder dieser beiden Richtungen $v = b_x \sqrt[2]{i}$. Befinden sich zwei Richtungen im Gebiet des Sättigungsstromes, so ist für die dritte $v = b \cdot i$.

Diese Ueberlegungen gelten für den Fall, daß, rein geometrisch betrachtet, die Stromliniendichte an allen Teilen des wachsenden Kristalles gleich ist. In Wirklichkeit ist das nicht der Fall. Wachsen nämlich die Kristalle gemäß Fig. 46 aus der vergrößert gezeichneten Kathode heraus, so werden die Seitenflächen eines Kristalles um so weniger Stromlinien erhalten, je näher sie der Kathode selbst liegen. Je schneller also die Kristalle in der Richtung a wachsen, um so eher kommen ihre unteren Teile aus dem Bereich der Stromlinien, um so schneller muß der Kristall also in der Richtung *a* wachsen, um die i entsprechende Bleimenge anlagern zu können.

Das hat zur Folge, daß v_a schneller als proportional i steigt.

Die Kurve der Fig. 43 der vorhergehenden Arbeit bringt dieses klar zum Ausdruck. Im Gebiete von 100—130 Milliamp. bewirkt eine Steigerung der Stromstärke um 30 % eine Steigerung von v_a um 830 %.

Hieraus ergibt sich:

Bei den angewandten Versuchsbedingungen ist bei einer Stromstärke von 100 Milliamp. in den Richtungen *b* und *c* der Sättigungsstrom erreicht, d. h., die Abscheidungsgeschwindigkeit durch Erhöhung der Stromstärke nicht mehr zu steigern. Da nach der Form der bei geringen Stromstärken erzeugten Kristalle die Abscheidungsgeschwindigkeit v_c wesentlich kleiner ist als v_b, ist auch anzunehmen, daß der Sättigungsstrom für die Richtung *c* schon bei einer geringeren, in der Kurve nicht hervortretenden Stromstärke erreicht worden war, und daß die Stromstärke von 100 Milliamp. für den Sättigungsstrom der Richtung *b* maßgebend ist.

Der Sättigungsstrom ist durch das Faradaysche Gesetz mit einem Sättigungswachstum, einer maximal möglichen, nicht überschreitbaren Abscheidungsgeschwindigkeit verknüpft. Die wichtige Frage, wie groß diese ist, muß für die Richtungen *b* und *c* wegen der an Hand der Fig. 46 beschriebenen Störungen offen bleiben.

Verfolgt man den weiteren Verlauf der Kurve in Fig. 44 der vorhergehenden Arbeit, so zeigt sich, daß sie nach dem schnellen Anstieg bei 100 bis 130 Milliamp. immer langsamer wächst, und daß bei 3000 Milliamp. auch v_a konstant geworden ist, also auch in dieser Richtung schnellsten Wachstumes der Sättigungsstrom erreicht ist.

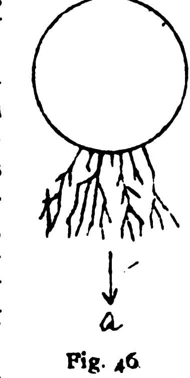


Fig. 46

Die Abscheidungsgeschwindigkeit über diesen Betrag hinaus zu steigern, ist bei gegebener Konzentration und Temperatur des Elektrolyten nicht möglich. Erhöht man die Stromstärke weiter, so bilden sich, wie Fig. 46 schematisch andeutet, überall unter Verwerfung der Kristallrichtung neue, in der *a*-Richtung wachsende Keime, ohne daß v_a weiter steigt. Diese Verwerfungen haben zur Folge, daß die wahre Wachstumsgeschwindigkeit v_a etwas größer ist, als die gemessene, weil die Kristalle infolgedessen nicht geradlinig, sondern etwas im Zickzack wachsen. Eine Korrektur hierfür wurde bei den Messungen nicht angebracht.

Aus der Tabelle 2 und Fig. 44 der vorhergehenden Arbeit ergibt sich: Die in gesättigter Bleinitratlösung bei Zimmertemperatur erreichbare maximale Wachstumsgeschwindigkeit von Bleikristallen beträgt 0,206 cm/sec.

Der im metallischen Blei einem einzelnen Bleiatom zur Verfügung stehende Würfel hat eine Kantenlänge von $3{,}1 \cdot 10^{-8}$ cm. Auf einer Länge von 0,206 cm befinden sich also $0{,}665 \cdot 10^{7}$ Bleiatome. Da diese in einer Sekunde abgeschieden werden, stehen für jedes Bleiatom im Mittel $1{,}5 \cdot 10^{-7}$ Sekunden zur Abscheidung zur Verfügung. Innerhalb dieser Zeit muß sich das Atom aus einem in Lösung befindlichen, elektrolytisch leitenden Ion in einen metallisch leitenden Bestandteil der Kathode verwandeln.

Die Stromdichte 1 Amp./qcm schlägt in 1 Sekunde eine $0{,}94 \cdot 10^{-4}$ cm dicke Bleischicht nieder. Wenn also ein Bleikristall in einer Richtung mit der Geschwindigkeit 0,206 cm/sec

wächst, so muß in dieser Richtung in der Achse des Kristalles die Stromdichte gleich

$$\frac{0{,}206}{0{,}94 \cdot 10^{-4}} = 2200 \text{ Amp/qcm},$$

oder im üblichen Maß der Galvanotechnik 220000 Amp/qdm sein.

II. Versuch einer Erklärung der Abhängigkeit des Sättigungsstromes von der Richtung.

Es fragt sich, wie sich die beiden Erscheinungen:

1. die Abhängigkeit der Abscheidungsgeschwindigkeit, und
2. die Abhängigkeit des Sättigungsstromes von der Kristallrichtung erklären lassen.

Die Abhängigkeit der Abscheidungsgeschwindigkeit von der Kristallrichtung ist ein Kristallphänomen und dürfte sich durch die in verschiedenen Richtungen verschiedenen Felder begründen lassen. Im übrigen tritt diese Erscheinung gegen die zweite, die Abhängigkeit des Sättigungsstromes von der Kristallrichtung, die sich schon weit unterhalb des Sättigungsstromes geltend macht, durchaus zurück. Die zweite Erscheinung aber ist in erster Linie nicht ein Phänomen des Kristalles, sondern des Elektrolyten. Nur mit besonderen Eigenschaften des Elektrolyten läßt sich ein von der Richtung abhängiger Sättigungsstrom erklären.

Diese besonderen Eigenschaften des Elektrolyten lassen sich meines Erachtens aus folgenden, größten Teils nicht neuen Vorstellungen entwickeln:

Annahme 1. Das elektrische Feld, das ein elektrolytisches Ion infolge seiner Ladung besitzt, übt auf die Wassermoleküle, die ja Dipole sind, eine sowohl anziehende als auch drehende „polarisierende“ Wirkung aus, der die Wärmebewegung der Moleküle entgegenarbeitet. Die Menge der infolgedessen vom Ion mitgeführten „Hydratmoleküle“ hängt von dem Verhältnis der beiden Wirkungen ab. Weitaus die meisten der mitgeführten Wassermoleküle sind jedoch nur kinetisch gefesselt, derart, daß die einzelnen Individuen durch die Wärmestöße immer wieder durch andere ersetzt werden.

Nur die unmittelbar an das Ion grenzenden Wassermoleküle werden unter Umständen vom Ion so stark gefesselt, daß sie nur sehr selten abgespalten oder durch andere ersetzt werden können. Wie groß die Zahl dieser ist, hängt erstens von der Ladung, zweitens dem Radius, drittens der Struktur des Ions ab. Bei Ionen gleicher Ladung und gleicher oder ähnlicher Struktur steigt ihre Zahl sowohl als auch die Festigkeit ihrer Bindung mit abnehmendem Ionenradius. Nach dem üblichen chemischen Sprachgebrauch bilden sie mit dem Ion eine bei der gegebenen Temperatur beständige Verbindung. Sie sind es auch im wesentlichen, die im festen Kristall als Kristallwasser auftreten. Soll ein Ion, das etwa rings von ihnen umgeben ist, an der Kathode niedergeschlagen werden, so ist nicht nur eine zusätzliche Energie, sondern auch eine gewisse Zeit erforderlich, um die zwischen Ion und Kathode befindlichen Hydratmoleküle beiseite zu drücken.

Annahme 2. Das elektrische Feld eines Ions ist nicht kugelförmig, sondern besitzt eine oder mehrere Achsen. Diese Annahme ist ebenfalls nicht neu. Von verschiedenen Seiten her ist wahrscheinlich gemacht worden, daß die Verbindungsgeraden der Mittelpunkte der H-Ionen eines Wassermoleküls mit dem Mittelpunkt des O-Ions einen Winkel miteinander bilden, der ein wenig größer als ein rechter ist. Diese Anordnung der H-Ionen wird nur durch die Annahme verständlich, daß das elektrische Feld des O-Ions mindestens zwei verschiedene, aufeinander senkrechte Achsen besitzt.

Als einfachster Fall sei angenommen, die Flächen gleicher Feldstärke eines Bleiions seien Ellipsoide mit den großen Achsen c, den mittleren b, den kleinen a.

Das Bleiion ist eines der größten zweiwertigen, abscheidbaren Ionen. Es wird also nur in der Richtung der Achse größter Feldstärke c imstande sein, Wassermoleküle fest zu binden. In der Richtung b wird diese Bindung bereits lockerer und weniger oft vorhanden sein, während in der Richtung a das Feld so schwach ist, daß bei Zimmertemperatur keine Wassermoleküle mehr gefesselt werden können. Damit ergibt sich das in Fig. 47 in Grund- und Aufriß schematisch wiedergegebene Gebilde, das die Wassermoleküle (HOH)′ in der Richtung c fest, die Moleküle (HOH)″ in der Richtung b lose und gelegentlich gebunden hat.

Aus Fig. 47 folgt nun ohne weiteres, daß, wenn an dem kathodisch wachsenden Bleikristall in der Kristallrichtung a ein Bleiion angelagert werden soll, hierfür alle an die a-Fläche des Kristalles gelangenden Bleiionen in Frage kommen, der Sättigungsstrom also erst erreicht wird, wenn alle Bleiionen beim Eintreffen sofort verbraucht werden.

Von den an die b-Fläche des Kristalles gelangenden Bleiionen dagegen kommen zur Abscheidung in der Richtung b primär nur diejenigen in Frage, bei denen zufällig keine Wassermoleküle (HOH)″ angelagert sind. Diejenigen, die solche Moleküle gefesselt haben, können nur insoweit verbraucht werden, als zur Beseitigung der Moleküle Zeit vorhanden ist. Der Sättigungsstrom wird also in der b-Richtung eher erreicht werden als in der Richtung a und, wie wohl nicht näher ausgeführt zu werden braucht, in der Richtung c noch viel eher, da für diese

Richtung nur sehr wenig geeignete Bleiionen vorhanden sind.

In konzentrierten Lösungen vermag das Bleiion statt der Wassermoleküle auch andere Teile des Elektrolyten, z. B. NO_3' oder $Pb(NO_3)_2$ zu fesseln, so daß komplexe Ionen, wie

$$PbNO_3^{\cdot} \cdot xH_2O \text{ oder } [Pb_2 \cdot (NO_3)_3]^{\cdot} yH_2O$$

entstehen.

Für den Umfang und die Festigkeit dieser Fesselung gilt das gleiche wie für die Fesselung der H_2O-Moleküle in verdünnteren Lösungen. Die Komplexität der Ionen in konzentrierten Lösungen ist ebenso wie die Hydratation eine Funktion des Ionenradius. Beide müssen einander parallel gehen.

Denkt man sich nun in Fig. 47 an Stelle des Pb-Ions ein unbestimmtes, zweiwertiges Ion gleicher Feldverteilung, dessen Radius allmählich kleiner werden möge, so wird die Festigkeit der Bindung, die in Fig. 47 in der Richtung *c* vorhanden war, auch in Richtung b, und die der Richtung *b* in Richtung *a* auftreten.

Der jetzt noch maximal mögliche Sättigungsstrom wird also dem vergleichbar, der beim Bleiion in Richtung *b* herrschte.

Wird das Ion endlich sehr klein gedacht, so sind in allen drei Richtungen die Wassermoleküle fest gebunden, und der Sättigungsstrom ist von der sehr geringen Größe des Sättigungsstromes *c* des Bleiions.

Bei anderen Ionen liegen weder quantitative Messungen der Abscheidungsgeschwindigkeiten, noch der Radien vor. Deshalb kann die folgende Zusammenstellung (Tabelle 1) nur qualitativ sein. Die unbekannten Ionenradien sind in ihr durch die Atomradien ersetzt.

Tabelle 1.

Ion	Atomradius 10^{-8} cm	Bei 20° C beständiges Salz	Maximale Abscheidungsgeschwindigkeit
$Pb^{\cdot\cdot}$	3,09	$Pb(NO_3)_2 \cdot OH_2O$	Sehr groß
$Sn^{\cdot\cdot}$	3,00	$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	„ „
$Hg^{\cdot}$	2,84	$HgNO_3 \cdot OH_2O$	„ „
$Ag^{\cdot}$	2,57	$AgNO_3 \cdot OH_2O$	mittel
$Cu^{\cdot\cdot}$	2,27	$Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	klein
$Ni^{\cdot\cdot}$	2,22	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	„

Die Tabelle zeigt durchaus den erwarteten Gang. Die beiden extremen Ionen $Pb^{\cdot\cdot}$ und $Cu^{\cdot\cdot}$ sind in der vorstehenden Arbeit etwas näher verglichen.

Mit Hilfe von Permutit habe ich den Umfang der Komplexbildung in Lösungen von Bleinitrat und Kupfernitrat gemessen. Bringt man Permutit in Berührung mit einer Lösung, die sowohl die Ionen $Cu^{\cdot\cdot}$ als auch $(CuNO_3)^{\cdot}$ enthält, so wandern beide im Austausch gegen Alkaliionen in den Permutit, wobei das zweite das NO_3-Radikal in den Permutit mitnimmt. Aus der relativen Menge des NO_3 im Permutit kann man also auf den Umfang der Komplexbildung schließen. Es ergab sich:

Tabelle 2.

Lösung gesättigt bei 20° C	In 10 g Kaliumpermutit gehen	
	Milliäquivalent	Milliäquivalent
$Cu(NO_3)_2$	73,2 Cu	24,6 NO_3
$Pb(NO_3)_2$	35,6 Pb	6,8 „

Es gehen also fast viermal so viel Aequivalente NO_3 aus $Cu(NO_3)_2$-Lösung wie aus

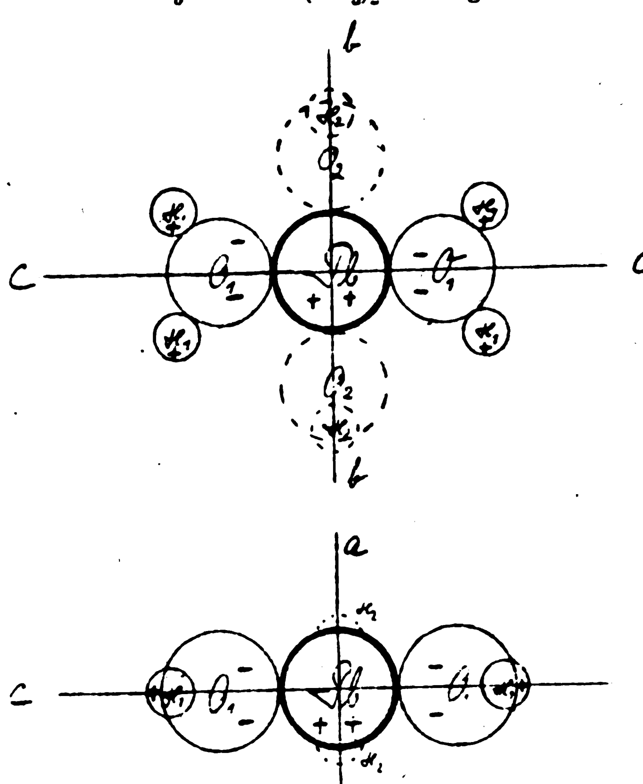


Fig. 47.

$Pb(NO_3)_2$-Lösung in den Permutit, und infolgedessen auch viel mehr Cu-Aequivalente, weil bei äquivalentem Austausch $2(CuNO_3)^{\cdot}$-Ionen der Ladung nach einem $Pb^{\cdot\cdot}$-Ion entsprechen. Der Unterschied der Komplexbildung entspricht also durchaus dem Unterschied der Atomradien.

Während nun bei den geringen, in der Elektroanalyse üblichen Stromdichten Kupfer von Blei durch kathodische Abscheidung quantitativ getrennt werden kann, steigt bei hohen Stromdichten, wie Fig. 45 (der vorhergehenden Arbeit) zeigt, die Bleiabscheidung auf Kosten der Kupferabscheidung derart an, daß bei der Stromdichte 60 Amp/qdm fast nur noch Blei abgeschieden wird, weil bei den Kupferionen die Trägheit der

Dehydratation die Abscheidung größerer Mengen in der kurzen Zeit des Versuches unmöglich macht.

Nun wird aber in konzentrierten Bleilösungen die Dissoziation des Bleinitrates durch Zusatz von Kupfernitrat weitgehend vermindert. Infolgedessen beginnen bei höheren Stromdichten auch die freien Bleiionen knapp zu werden. Sobald aber die Prozesse

$$[Cu \cdot x H_2O]^{\cdot\cdot} = Cu^{\cdot\cdot} + x H_2O$$
$$\text{und } Pb(NO_3)_2 = Pb^{\cdot\cdot} + 2 (NO_3)^{\cdot}$$

in Wettbewerb treten, nimmt die Abscheidung des Kupfers infolge seines viel edleren Potentiales wieder zu, bis bei den höchsten Stromdichten bei beiden Metallen die Potentiale so weit gestiegen sind, daß auch Wasserstoff abgeschieden wird.

Dieser weitere Verlauf der Kurven widerlegt auch die Vermutung, daß die sehr geringe Kupferabscheidung bei 60 Amp/qdm daher rühre, daß der Elektrolyt an der Kathode an jeglichem Kupfer bereits verarmt sei.

Wäre das der Fall, so könnte die Kupferabscheidung bei weiterer Zunahme der Stromdichte nicht wieder von 0,05 auf 0,75 Milliäquivalente ansteigen. Dieser Anstieg beweist, daß bei 60 Amp/qdm zwar mehr als genug Kupfer vorhanden ist, daß aber seine Abscheidung ein höheres Potential erfordert als die des Bleiions, weil es zuvor von den es umgebenden Hydratmolekülen befreit werden muß.

Zusammenfassung.

1. Die Untersuchung der kristallinischen Abscheidung von Blei aus gesättigter Bleinitratlösung ergibt, daß in drei verschiedenen Richtungen bei drei wesentlich verschiedenen Stromstärken der Sättigungsstrom erreicht wird.

2. In der günstigsten Richtung ist die maximal mögliche Abscheidungsgeschwindigkeit 0,206 cm/sec. Daraus berechnet sich die einem Bleiion für die Abscheidung im Mittel zur Verfügung stehende Zeit zu $1,5 \cdot 10^{-7}$ Sekunden und die Stromdichte in der Achse des wachsenden Kristallfadens zu 220000 Amp/qdm.

3. Es wird versucht, die Abhängigkeit des Sättigungsstromes von der Richtung mit der Art der Hydratation des Bleiions zu erklären.

(Eingegangen: 15. Februar.)

EINE KNALLGAS ENTWICKELNDE ELEKTRODE.

Von *A. Günther Schulze.*

Belastet man eine elektrolytische Zelle, die aus zwei gleich großen Platinelektroden und einem Elektrolyten besteht, der von Gleichstrom durchflossen an den Elektroden Sauerstoff und Wasserstoff gibt, mit Wechselstrom von 50 Perioden in der Sekunde, so findet bekanntlich bis zu hohen Stromdichten hinauf keinerlei Gasentwicklung statt. Man erklärt diese Erscheinung mit der Annahme, daß die während einer Phase an jeder Elektrode entwickelte Gasmenge durch die in der nächsten Phase entwickelte entgegengesetzte Gasmenge wieder zu Wasser reduziert wird, ehe sie zu entweichen vermag.

Es ist lehrreich, hier ein wenig zu rechnen. Beobachtet wurde, daß in einer $NaPO_3$-Lösung mittlerer Konzentration bei einer Stromdichte von 1 Amp/qcm noch keine Gasentwicklung sichtbar war, wobei 1 Amp. der dynamometrisch gemessene Effektivwert i_{eff} des Stromes war. Für die in einer Phase abgeschiedene Gasmenge ist nicht dieser, sondern der Mittelwert i_m maßgebend. Bei dem benutzten sinusförmigen Wechselstrom ist $\frac{i_m}{i_{eff}} = 0,90$.

Der Strom 0,9 Amp. scheidet während einer Phase 50 periodigen Wechselstroms $10,4 \cdot 10^{-4}$ ccm H (0° C; 760 mm Druck) ab. Daß primär Na und erst sekundär H abgeschieden wird, ist hier ohne Belang, da die Reaktionszeit

$$Na + HOH = NaOH + H$$

sehr klein gegen 0,01 Sekunde sein dürfte.

Würde diese Menge in einer Phase an der betreffenden Elektrode abgeschieden und in der nächsten Phase wieder durch die äquivalente Menge O reduziert, so würde die Gasmenge an dieser Elektrode zwischen $10,4 \cdot 10^{-4}$ ccm Wasserstoff und 0 ccm Sauerstoff schwanken. Symmetriegründe führen ohne weiteres dazu, daß bei gleich großen Elektroden die Gasmenge an jeder Elektrode statt dessen zwischen $5,2 \cdot 10^{-4}$ ccm H und $2,6 \cdot 10^{-4}$ ccm O schwankt.

$5,2 \cdot 10^{-4}$ ccm H, auf eine Fläche von 1 qcm gleichmäßig verteilt, würden bei Atmosphärendruck eine Schicht von 5200 $\mu\mu$ Dicke bilden. In Wirklichkeit wird die Schicht durch molekulare Anziehungskräfte sowohl vom Platin als auch vom Elektrolyten her, wie auch durch gegenseitige elektrostatische Anziehung dieser beiden Belegungen der Schicht auf eine sehr viel geringere Dicke zusammengepreßt. Nimmt man als Extrem an, daß die H-Atome in ihr so dicht liegen, als wenn H eine Flüssigkeit wäre, so ergibt sich eine Schichtdicke von 7,82 $\mu\mu$. Die wahre Schichtdicke dürfte diesem zweiten Werte sehr viel näher liegen als dem ersten. Da ferner nicht anzunehmen ist, daß eine so dicke Schicht während einer hundertstel Sekunde zu einem wesentlichen Bruchteil in das Platin hineindiffundiert, so ist zu folgern, daß eine derartige Schicht sich eine hundertstel Sekunde lang auf der Elektrode halten kann, ohne sich abzulösen und in die Höhe zu perlen.

Sie führt zu der bekannten Erscheinung der vom Augenblickswert der Wechselstromstärke abhängigen sogenannten Wechselstrompolarisationskapazität. Endlich wurde noch berechnet, welches Gasvolumen bei Atmosphärendruck diejenigen H-Atome als H_2-Moleküle einnehmen, die 1 qcm Fläche in einer gerade ein Atom dicken Schicht ohne Zwischenräume bedecken. Aus dem Atomdurchmesser 0,28 $\mu\mu$ des H-Atomes ergibt sich bei einer quadratischen Packung $2{,}35 \cdot 10^{-5}$ ccm bei Atmosphärendruck.

Ich führe diese ja nicht gerade neuen Tatsachen des Kontrastes wegen an. Stellt man nämlich eine Zelle aus zwei gleich großen Aluminiumelektroden, die zuvor in Natronlauge frisch saubergeätzt sind, mit dem gleichen Elektrolyten $NaPO_3$ her und belastet sie mit Wechselstrom der Frequenz 50, so beobachtet man schon bei sehr geringen Stromdichten an beiden Elektroden Gasentwicklung.

Benutzt man statt $NaPO_3$ einen anderen, Aluminium nicht lösenden Elektrolyten, wie z. B. $(NH_4)_2CO_3$, $NaHCO_3$, $Na_2B_4O_7$ usw., so beobachtet man die gleiche Gesamtentwicklung, aber die beiden Elektroden „formieren" sich ziemlich schnell, und es treten die Erscheinungen der elektrolytischen Ventilwirkung auf, die das hier in Frage stehende Phänomen besonders durch die sogenannten Maximalspannungsfunken mit abnormer Gasentwicklung komplizieren.

$NaPO_3$ dagegen hat die eigentümliche Eigenschaft einer außerordentlich langsamen Formierung des Aluminiums, so daß sich die Wechselstromgasentwicklung stundenlang beobachten läßt, ehe man in das Gebiet der Funken gerät.

Bei den im folgenden mitgeteilten Versuchen betrug die Spannung, bis zu der die Elektroden sich formierten, etwa 60 Volt, während die benutzte Betriebsspannung 150 Volt und die Maximalspannung 400 Volt war.

Die Formierung bis 60 Volt hat zur Folge, daß immer erst, wenn der Augenblickswert der Spannung an der Zelle bis auf 60 Volt gestiegen war, die jeweilige Anode für den Strom durchlässig wird. Es ergeben sich also die Verhältnisse der Fig. 48, wenn man von dem übergelagerten, von der großen elektrostatischen Kapazität der Zelle herrührenden Kapazitätsstrom absieht.

Infolgedessen ist $\frac{i_m}{i_{eff}}$ nicht mehr gleich 0,9, sondern für die bei den Versuchen abwaltenden Verhältnisse $\frac{i_m}{i_{eff}} = 0{,}8$ zu setzen.

Die benutzten Aluminiumelektroden waren Bleche von je $0{,}1 \cdot 0{,}9 \cdot 10$ cm, also 20 qcm Oberfläche. Der Elektrolyt war, wie angegeben, $NaPO_3$-Lösung mäßiger Verdünnung und befand sich auf Zimmertemperatur, oder infolge der Belastung der Zelle etwas darüber. Bei drei verschiedenen Stromstärken wurden je 200 ccm (0° C; 760 mm Druck) des von beiden Elektroden gleichmäßig entwickelten Gases aufgefangen und analysiert. Sie bestanden zum größten Teile aus Knallgas, zum geringeren Teile, z. B. 38 ccm, aus überschüssigem Wasserstoff. Dessen Herkunft ist leicht erklärlich: Der äquivalente Sauerstoff ist zur Bildung von Aluminiumoxyd verbraucht worden.

Will man also die gesamte entwickelte Knallgasmenge haben, so muß man zu der gemessenen Gasmenge von 200 ccm die Hälfte des gefundenen überschüssigen H für O, im angeführten Beispiel

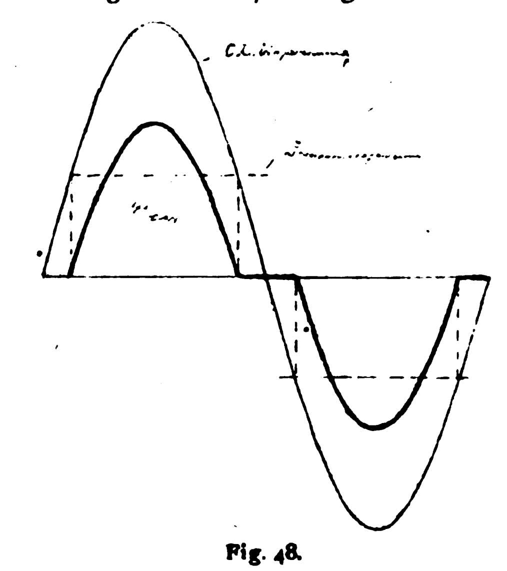


Fig. 48.

also 19 ccm, hinzurechnen, so daß sich in diesem Falle insgesamt 219 ccm ergeben.

Die Versuche ergaben im einzelnen folgendes:

Tabelle 1.

i_{eff}, Amp.	0,250	0,120	0,0508
i_m ($i_m = 0{,}8 \cdot i_{eff}$), Amp.	0,200	0,096	0,0406
Gefundenes Gas, ccm/min	1,922	0,91	0,367
Berechnetes Gesamtgas, ccm/min	2,000	1,000	0,412
i_g, Amp.	0,197	0,0957	0,0395
$i_m - i_g$, Amp.	0,003	0,0003	0,0011
$i_m - i_g$ in Prozenten von i_m	1,5	0,3	2,7

In der Tabelle ist i_g diejenige Gleichstromstärke, die die unter „berechnetes Gesamtgas" angegebene Gasmenge bilden würde. Die Differenz $i_m - i_g$ ist demnach derjenige Bruchteil vom i_m, der infolge der Depolarisation kein Gas entwickelt. Diese Differenz ist so gering, daß man bei den Unsicherheiten der Berechnung (z. B. des Faktors 0,8) sagen kann, sie liegt innerhalb der Versuchs- und Berechnungsfehlergrenzen. Es kommt hinzu, daß diese Differenz mit abnehmender Stromstärke anscheinend nicht zunimmt.

Daraus folgt: An zwei gleich großen Aluminiumelektroden in $NaPO_3$-Lösung entwickelt Wechselstrom der Frequenz 50 Sauerstoff und Wasserstoff so, als ob jede Phase für sich allein vorhanden wäre. Irgendeine merkliche Depolarisation der Produkte der einen Phase durch die der nächsten findet nicht statt.

Auch hier ist eine Berechnung der Menge der Zersetzungsprodukte einer Phase von Interesse. Die geringste benutzte Stromstärke von 40,6 Milliamp. gibt in einer Phase $4{,}72 \cdot 10^{-5}$ ccm H, oder bei 20 qcm Oberfläche auf 1 qcm $2{,}36 \cdot 10^{-6}$ ccm H (0° C; 760 mm).

Wir haben gesehen, daß eine einzige, 1 qcm lückenlos bedeckende Schicht Wasserstoffatome bei 0° C und 760 mm Druck als H_2-Moleküle einen Raum von $2{,}35 \cdot 10^{-5}$ ccm einnehmen.

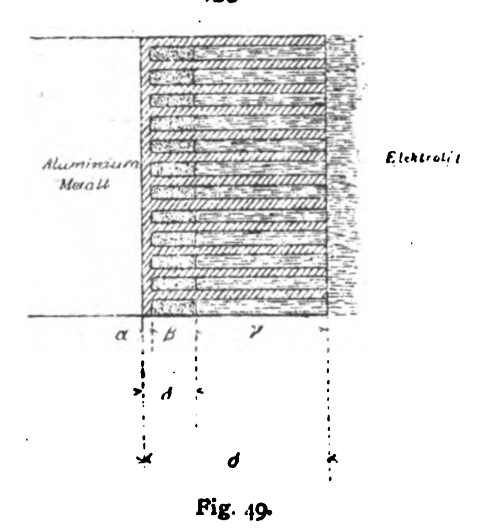


Fig. 49.

Die in einer Phase an der jeweiligen Aluminiumkathode entladenen H-Atome reichen also nicht annähernd aus, diese auch nur mit einer einzigen Schicht zu bedecken.

Trotzdem verfallen von dieser äußerst geringen Abscheidung keine die Versuchsfehlergrenzen übersteigenden Mengen der Depolarisation durch die nächste Phase, während beim Platin die 500fache Menge quantitativ depolarisiert wird.

Dieser erstaunliche Gegensatz zwingt zu der Folgerung, daß die am Aluminium abgeschiedenen H-Atome sich in dem Augenblicke, in dem die nächste Phase beginnt, nicht mehr in Berührung mit der Elektrode befinden. Dieses hat wiederum zur Voraussetzung, daß ihre Entladung entweder nicht in Berührung mit der Elektrode erfolgt, oder daß sie im Augenblicke ihrer Entladung einen Impuls erhalten, der sie schnell von der Elektrode wegtreibt.

Die Erklärung für beides bietet die von mir früher aufgestellte Theorie der elektrolytischen Ventilwirkung. Hiernach ist eine formierte Ventilelektrode ein Gebilde, dessen Oberfläche sich schematisch nach Fig. 49 darstellen läßt.

δ' ist die ganze Dicke der auf dem Ventilmetall anodisch gebildeten porösen Oxydschicht. Sie besteht aus folgenden Teilen:

1. α, der das Aluminium stets bedeckenden lückenlosen Oxydschicht, die von wenigen, vielleicht sogar nur einer Lage Aluminiumoxydmoleküle gebildet wird.

2. β, der Gasschicht in einem Teile der Poren der Oxydschicht δ'.

$\alpha + \beta = \delta$ bildet die wirksame Schicht, die die Ventilwirkung verursacht. Ihre Dicke ist je nach der Spannung, die sie auszuhalten hat, von der Größenordnung 10—100 $\mu\mu$. In der Regel kann α gegenüber β vernachlässigt werden.

3. γ, dem vom Elektrolyten erfüllten Teil der festen Schicht.

Die Ventilwirkung kommt dadurch zustande, daß bei gegebener Dicke der wirksamen Schicht das Ventilmetall als Kathode schon bei einer geringen Spannung a Elektronen abgibt, weil es freie Elektronen enthält, während der Elektrolyt, wenn er Kathode ist, erst durch eine hohe Spannung b veranlaßt wird, Elektronen abzugeben, weil diese im Elektrolyten an die Anionen fest gebunden sind.

Um also einen Strom durch die Ventilmetalloberfläche zu erzwingen, muß, wenn das Ventilmetall Anode ist, mindestens die hohe Spannung b an die wirksame Schicht gelegt werden, während in der entgegengesetzten Richtung die geringe Spannung a genügt.

Die durch diese Spannung a aus dem Ventilmetall freigemachten Elektronen fliegen auf den Elektrolyten zu und erreichen durch das Durchlaufen der Spannung a (z. B. 10 Volt) eine so beträchtliche Geschwindigkeit, daß sie stoßartig in den Elektrolyten eindringen und durch Abgabe dieser Stoßenergie an das Na-Ion, das sie entladen, diesem einen kräftigen, vom Ventilmetall weggerichteten Impuls erteilen, der es sofort von der Grenze der wirksamen Schicht entfernt, so daß es für die Depolarisation der nächsten Phase nicht mehr in Frage kommt, sondern sich in einiger Entfernung von der Elektrode mit Wasser zu NaOH + H umsetzt, so daß der hierbei freiwerdende Wasserstoff restlos als Gas entweicht.

Eine aus zwei gleich großen Aluminiumelektroden und einem geeigneten Elektrolyten bestehende Zelle läßt sich also zu einem Apparat ausgestalten, mit dem nach Art der Knallgascoulometer der Mittelwert i_m eines Wechselstromes beliebiger Kurvenform gemessen werden kann.

Der vorstehend geschilderte Stoßvorgang spielt sich natürlich nicht nur beim H-Ion, sondern bei jedem Kation ab. Wählt man beispielsweise als Elektrolyten eine Kupfersulfatlösung, so überziehen sich beide Aluminium

elektroden mit elektrolytisch niedergeschlagenem Kupfer, das sich jedoch nicht in metallischer Berührung mit dem Aluminium befindet und deshalb nicht als Elektrode zu wirken vermag. Es liegt der porösen Oxydschicht nur lose auf und fällt von Zeit zu Zeit zu Boden.

Die eigentümlichen Erscheinungen, die sich bei dieser Art von Metallfällung bei vielen Metallen vorfinden, habe ich in einer früheren Arbeit[1]) geschildert.

Benutzt man beispielsweise nicht reine Kupfersulfatlösung, sondern eine solche, die einen Ueberschuß von neutralem Natriumsulfat enthält, so fällt jetzt keine Spur von Kupfer, sondern statt dessen bei gleichzeitiger Knallgasentwicklung Kupferhydroxyd.

Bei einem Versuch hierüber wurde ein Elektrolyt benutzt, der in 100 ccm 1,18 g Cu als $CuSO_4$ und Natriumsulfat im Ueberschuß enthielt. Nach einer Elektrolyse mit 0,25 Amp. effektivem Wechselstrom zwischen zwei Al-Elektroden von je 20 qcm Oberfläche während 4 Stunden 36 Minuten hatte sich 400 ccm Knallgas gebildet, und gleichzeitig war das Kupfer so vollständig in Kupferhydroxyd verwandelt, daß nach dem Abfiltrieren in der Lösung kein Kupfer mehr nachgewiesen werden konnte.

Es liegen hier also völlig andere Reaktionen vor als bei der gewöhnlichen Elektrolyse.

1) Die elektrolytische Metallabscheidung in Ventilzellen, Ann. d. Phys. (4) **44**, 1106 (1914).

Zusammenfassung.

An zwei gleich großen Aluminiumelektroden in $NaPO_3$-Lösung entwickelt Wechselstrom der Frequenz 50 Sauerstoff und Wasserstoff so, als ob jede Phase für sich allein vorhanden wäre. Irgendeine merkliche Depolarisation der Produkte der einen Phase durch die der nächsten findet nicht statt.

(Eingegangen: 15. Februar.)

BEMERKUNGEN ZU FICHTERS BIOCHEMISCHER UND ELEKTROCHEMISCHER OXYDATION ORGANISCHER VERBINDUNGEN.

[Z. f. Elektroch. 27, 487ff. (1921).]

Von *A. Nathansohn.*

Fichter kritisiert auf S. 492ff. der in der Ueberschrift genannten Abhandlung die von mir aufgestellte Hypothese über den elektrochemischen Charakter der physiologischen Verbrennung (Kolloidchem. Beihefte, Bd. **11**, S. 261 (1919). Diese Hypothese nimmt an, daß das Protoplasma infolge gesetzmäßiger Verteilung elektrischer Membranpotentiale von elektrischen Strömen durchsetzt ist, die auf dem Wege stenolytischer Reaktion eine Zersetzung von Wasser unter Bildung von Wasserstoff und Sauerstoff zur Folge haben. In meiner Arbeit ist betont, daß bei den im Protoplasma herrschenden Spannungen, die in der Regel 0,1 Volt nicht übersteigen, nur sehr niedrige Wasserstoff- und Sauerstoffdrucke entstehen können und daß infolgedessen der Zersetzungsprozeß bald zum Stillstand kommen müßte, wenn nicht die Bedingungen für dauernde Entfernung der naszierenden Gase gegeben wären und so durch fortgesetzte Depolarisation die Elektrolyse in Gang gehalten werden könnte.

Fichter beanstandet meine Annahme, daß eine derartige Depolarisation tatsächlich im Protoplasma möglich ist. Er sagt, ich „schaffte mir den unbequemen Wasserstoff vom Halse" dadurch, daß ich ihn mit dem eingeatmeten Sauerstoff zu Wasserstoffsuperoxyd reagieren lasse. Diese Reaktion soll aber restlos nicht an allen Elektroden verlaufen. Ich selbst habe aber der Wasserstoffsuperoxydbildung nur eine untergeordnete Rolle zugeschrieben. Auf S. 276, letzter Absatz, meiner Abhandlung steht: „Außerdem ist aber noch die Wirkung der verschiedenen Sauerstoffüberträger in Rechnung zu ziehen. Mit der Tatsache, daß Wasserstoffakzeptoren in der Zelle vorhanden sind, hat ja unter anderem auch Palladin gerechnet und darin die Funktion der sog. Atmungschromogene der Pflanzenzellen erblickt, Verbindungen verschiedener Natur, die zum Teil mit dem Brenzkatechin verwandt sind." Wie aus dieser Stelle hervorgeht, ist die Annahme, daß in der Atmung Wasserstoff entsteht und durch Akzeptoren oxydiert wird, keineswegs neu, sondern auf Grund einer Anzahl physiologischer Tatsachen in Verbindung mit anderen Atmungstheorien ausgesprochen worden. Ich selbst fahre an der genannten Stelle fort: „Es kommen aber meines Erachtens in dieser Hinsicht auch die komplizierten Systeme jener oxydierenden Fermente in Frage, die zum Teil durch physiologisch ganz unverständliche Reaktionen charakterisiert sind, höchstwahrscheinlich aber alle mit naszierendem Wasserstoff reagieren werden. Dieser wäre dann als das eigentliche Substrat ihrer Oxydationsfähigkeit zu betrachten." Es geht aus diesen Stellen deutlich genug hervor, daß das Wasserstoffsuperoxyd nur eine sekundäre Rolle in meiner Theorie spielt, daß ich vielmehr meine Annahme der dauernden Entfernung des naszierenden Wasserstoffes auf bekannte biochemische Erscheinungen stütze.

Was nun die Entfernung des naszierenden Sauerstoffes, also die anodische Depolarisation

durch Oxydation von organischen Verbindungen anbelangt, so sagt Fichter darüber folgendes: „Versuchen wir aber im elektrochemischen Parallelexperiment eine solche Reaktion durchzuführen, also z. B. die Oxydation von o-Nitrotoluol zu o-Nitrobenzylalkohol oder von Benzol zu Brenzkatechin und Hydrochinon, so erzielen wir überhaupt keine Wirkung, wenn wir unter dem Gleichgewichtspotential der elektrolytischen Sauerstoffentwicklung bleiben. Ja, nicht einmal das Gleichgewichtspotential genügt, um einen so trägen Depolarisator, wie Benzol, anzugreifen, sondern es muß die Ueberspannung zu Hilfe genommen werden, erreicht durch viel höhere Stromdichten, etwa 0,1 Amp. je Quadratzentimeter, als die von Nathansohn errechneten . ."

Ich habe ja nie behauptet, daß die Reaktion durch Einwirkung eines so trägen Depolarisators wie Benzol erfolgt; hat man sauerstoffempfindlichere Stoffe, so braucht man diese hohen Spannungen nicht. Ich habe mich auf die Messungen von Haber und Ruß an Chinonhydrochinonzellen bezogen, aus denen sich ergibt, daß dort eine Klemmenspannung von 0,05 Volt bereits eine viel höhere durch die Depolarisation unterhaltene Stromdichte ergibt, als es für die Erklärung der physiologischen Verbrennungsvorgänge nötig ist, daraufhin sprach ich die Vermutung aus, daß in der Zelle die Depolarisation durch Aldehyde, Oxysäuren usw., gegebenenfalls unter Vermittlung von Fermenten und Fe-Ionen erfolgt.

Es ist überhaupt zu berücksichtigen, daß die Verhältnisse im Organismus, so wie sie sich nach meiner Annahme gestalten, sehr erheblich andere sind, als in einer elektrolytischen Zelle. Meine ganze Annahme beruht ja auf der Auffassung, daß die Atmung, die wir namentlich durch die Warburgschen Untersuchungen als Oberflächenerscheinung kennen, sich auf einer im Verhältnis zum Raum einer bestimmten Protoplasmamenge ungeheuren Oberfläche abspielt. Die Reaktionsgeschwindigkeit, die auf die Gewichtsmenge des atmenden Protoplasmas bezogen relativ groß erscheint, ist daher in Wirklichkeit ungeheuer klein und macht daher also nur die Annahme von sehr träge verlaufenden Depolarisationsvorgängen notwendig, die sich an einer Elektrode von wenigen Quadratdezimetern Oberfläche kaum bemerklich machen. Können wir doch nach einer in meiner Arbeit durchgeführten Berechnung in einem Gramm atmenden Protoplasmas die wirkende Oberfläche auf 6—60 qm schätzen. Infolgedessen hat die Berechnung, die Fichter (l. c., S. 493) über die für die Atmung eines erwachsenen Menschen notwendige Elektrizitätsmenge angibt, durchaus nichts Ueberraschendes. Die wirksame Oberfläche ist eben im Organismus im Vergleich zum Gewicht ungeheuer viel größer als in einem Bleiakkumulator.

Ich stimme mit Fichter vollkommen darin überein, daß ein chemischer Parallelismus zwischen biochemischen und elektrochemischen Oxydationsvorgängen über die Natur der ersteren gar nichts aussagt. In dieser Hinsicht ist Fichter mit seinen Bemerkungen im ersten Absatz auf S. 493 vollkommen im Rechte. Aber die Bedeutung, die ich der elektrolytischen Atmungstheorie beimessen möchte, liegt nicht hauptsächlich auf rein biochemischem, sondern auf ganz anderem Gebiete: nämlich dem der physiologischen Energetik. Ich habe in meiner Arbeit versucht, einem äußerst schwierigen, in seiner Bedeutung grundsätzlichen Problem beizukommen, nämlich der Frage, in welcher Weise der Organismus die Energie, die er in der physiologischen Verbrennung gewinnt, nutzbar macht zur Unterhaltung der Arbeitsleistungen, aus denen sich das Leben zusammensetzt, und gerade in dieser Hinsicht, vor allem in der Deutung des Zusammenhangs zwischen physiologischer Verbrennung und osmotischen Arbeitsleistungen, sowie chemischen Synthesen, scheint mir die elektrolytische Atmungstheorie, wie ich im zweiten Teil meiner Arbeit ausgeführt habe, einen Weg zu zeigen.

Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, den 19. Januar 1922.

ÜBER DIE EINWIRKUNG VON STICKSTOFF AUF GEMENGE AUS BARIUMOXYD UND KOHLE BEI HOHER TEMPERATUR.

Von *Paul Askenasy* und *Frithjof Grude*.

Literatur.

F. Margueritte und de Sourdeval (1860)[1]) zeigten erstmals, daß mit C in Luft geglühter Baryt sich sehr leicht mit C und N_2 zu Cyanbarium verbindet. Sie glühten ferner ein Gemenge von Ba CO_3, Eisenfeile Pech und Sägespänen in einer tönernen Retorte so



lange stark, bis das Carbonat größtenteils in Oxyd übergegangen war. Alsdann wurde „Luft, deren Sauerstoff vorher durch eine glühende C-Schicht in Kohlenoxyd übergeführt worden war", durch die poröse Masse hindurchgeleitet. Die dabei erhaltene bariumcyanidhaltige Masse wurde bei 300° C mit Dampf behandelt, wodurch der gesamte gebundene N_2 sich in Form von Ammoniak abspaltete. „... Les conséquences industrielles de ces deux réactions sont: la fabrication des cyanures de baryum, de potassium, du bleu de Prusse etc., de l'ammoniaque, et enfin celle de l'acide nitrique et des nitrates par les moyens connus." Der Baryt kam dabei nicht zum Schmelzen. M. u. S. haben also bei nicht mehr als 1300° C gearbeitet. — J. Young (1878)[2] leitete Dampf über ein auf helle Rotglut erhitztes Gemisch aus $BaCO_3$ und Holzkohle bis zur Bildung von Baryt und leitete dann N_2 ein. Beim Nachlassen der N_2-Bindung wurde die Temperatur auf dunkle Rotglut ermäßigt und wieder Dampf eingelassen. Der bei seiner Zersetzung gebildete „H_2 verbindet sich ganz oder teilweise mit dem im Baryt enthaltenen N_2 unter Bildung von NH_3". — W. Weldon (1878)[3] behauptet, es sei durchaus irrtümlich anzunehmen, daß für die N_2-Bindung mittels „alkalisierter" C- oder Erdalkali-C-Mischung die bisher angewandten extrem hohen Temperaturen erforderlich seien und empfiehlt dafür helle Rotglut und weniger, weiter die Anwendung von Revolveröfen, wie im Le Blanc-Sodaprozeß üblich. Er will also Retortenheizung vermeiden. — V. Alder (1880)[4] (der Name wird vielfach fälschlich in Handbüchern und Zeitschriften Adler geschrieben): Oxyde und Carbonate des Ba, Sr, Ca oder ihrer Sulfide plus Kalk bzw. Oxyden des Zn, Fe, Cu werden mit C gemengt im N_2 in eisernen u. a. Retorten erhitzt. Die Reaktion sei nur bei Gegenwart C-haltiger Gase, auch CO, durchführbar; C-übertragende Metalle wie Fe, Cr, Mn, Ni, Co wirken außerordentlich begünstigend. Eines der Rezepte gibt 28 T. Fe auf 295 T. $BaCO_3$ an. — L. Mond (1882)[5], der als seinen Mitarbeiter J. Hawliczek nennt, spricht erstmals von den großen Störungen, die durch den Angriff des schmelzenden $BaCO_3$ auf Chamotte entstehen. Geeignet seien die Retorten der Zinkhütten. Man kann ihnen begegnen, wenn man es mit Pech od. dgl. brikettiert. Zusatz von Sr-Ca-Mg-CO_3 verringert die Schmelzbarkeit. Bei 12—1400° C wurden mit den vorgekokten Briketts Produkte mit 30% $Ba(CN)_2$ (40% Materialausbeute) erhalten. Die Umsetzung des gebundenen N_2 mit W zu NH_3 ist bei 3—500° C quantitativ. (Die Umsetzung unter Druck bei hoher Temperatur ist anscheinend zuerst im D. R. P. 243797 beschrieben; vgl. D. R. P. 300812.) Die verwandten Apparate sind auch in der deutschen Literatur genau beschrieben. Als N_2-Quelle dienten die Abgase aus den Carbonisiertürmen der Ammoniaksoda. „Erhitzen in direkter Flamme ist nicht möglich, da sich die Cyanide bei Gegenwart von CO_2 zersetzen." Eine günstige Mischung sei 32 T. $BaCO_3$, 8 C, 11 Pech. Der C soll SiO_2 frei sein, am besten wird Pech- oder Oelkoks mit Sägespänen benutzt. Die Bildung eines Aequivalentes Cyanid aus Carbonat, C und N_2 erfordert 97000 WE. — L. A. u. A. Brin (1883)[6] stellen Bariumcyanid her, indem sie zuerst den Stickstoff durch Ueberleiten über eine auf 600° C erhitzte BaO-Schicht „von Sauerstoff ganz befreien", wobei BaO_2 gebildet wird und den so erhaltenen reinen, aber mit Dampf gesättigten N_2 durch ein Gemenge von $BaCO_3$ oder BaO und Koks, sogenannten „Barytkoks" bei 800° C führen, wobei der N_2 nach Brit. Pat. 5802 von 1883 sogleich in Ammoniak übergehen soll. Nach Brit. Pat. 3089 von 1883 wird N_2 über Barytkoks als Cyanid bei etwa 1470° F gebunden und dieses bei 570° F durch Dampf zerlegt. — T. B. Fogartys und seiner Mitarbeiter (1883)[7] erstes Verfahren bestand darin, daß ein Gemisch von trockenem Generatorgas und „Rauchgas" oder Oelgas mit atmosphärischem N_2 in einer Retorte auf 1300° C erhitzt wurde, während ein Gemenge von feingepulverter Kohle und staubförmigem Alkali (oder Erdalkali) durch die Decke der Retorte wie ein Regen herabfiel. Statt dessen läßt er auch ein Gemisch von Dampf und Luft zuerst durch glühende Kohle und das CO- und H_2-haltige stickstoffreiche Abgas durch eine auf Weißglut erhitzte, mit Kohle und Alkali (oder Erdalkali) beschickte Retorte hindurchstreichen. — Samuel R. Dickson (1887)[8] bläst ein Gemisch von Luft, Wasserdampf, Kohlenstaub, Petroleum und feinverteiltem Alkali- (oder Erdalkali-) oxyd in feuerfeste Kammern ein und erhitzt es durch die Verbrennungswärme des Petroleums auf Rotglut. — P. R. Vicomte de Lambilly und Mitarbeiter (1889)[9] wenden ein Gemisch von H_2-armem Leuchtgas und N_2 an, und führen es bei Weißglut und einem Ueberdruck von 100—150 mm Hg langsam über ein Gemisch von Alkali oder Erdalkalioxyd und Kohle. Um die Reaktion zu beschleunigen, werden Granalien von Fe, Ni oder Co zugesetzt. Sie behaupten, daß H_2 auf den Prozeß der Cyanidbildung wirke, indem „er eine starke Neigung habe, sich mit Stickstoff zu Ammoniak und mit dem vom Leuchtgas bei Weißglut abgespaltenen Acetylen zu vereinigen". Später wurde das Verfahren dahin abgeändert, daß ein Gemisch von 2—3 T. N_2, 10 T. Kohlenwasserstoff oder letzterer allein mit 1 T. Ammoniak (um N_2 in statu nascens zu erhalten) zur Anwendung kam. — W. Hempel (1890)[10] sagt, daß die Cyanidbildung bei steigendem Drucke beschleunigt werde. Ein inniges Gemenge aus 3 T. kristallisiertem BaO und 1 T. Holzkohle wurde zuerst in einem geschlossenen Porzellantiegel stark geglüht und dann die so hergestellte Masse unter verschiedenen Drucken, von 1—60 Atm. in N_2 in 15 Minuten auf Rotglut erhitzt. Zu jedem Versuche wurde 1 g BaO verwandt. In 15 Minuten wurden 0,005—0,081 g Blausäure gebildet. — J. D. Gilmour (1893)[11] stellt Cyanide her, indem er ein Alkali- oder Erdalkali-C-Gemisch bei 1000° C in reinem N_2 glüht. — W. M. D. Mackey u. J. F. Hutcheson (1894)[12] schlagen vor, einem Gemenge aus C, Alkali oder Erdalkali, das durch Gebläsewind in Glut gebracht wurde, Dampf zuzuführen, um die gebildeten Cyanide in Ammoniak zu zersetzen. — J. R. Readmann (1894)[13] erhitzt ein inniges Gemenge von 5 T. $BaCO_3$ und 1 T. C (Oelkoks oder Holzkohle) in N_2 oder N_2-haltigen Gasen in einem mit C ausgefütterten elektrischen Ofen, in dem offenbar die Beschickung selbst den Heizwiderstand bilden soll. — J. Pfleger (1894)[14] empfiehlt, dem zur Verwendung gelangenden N_2 einen gewissen O_2-Gehalt zu belassen. Er erhielt durch dreistündiges Erhitzen in O_2-haltigem N_2 eine Ausbeute von 95—98% der theoretischen. Mit reinem N_2 müßte man, um zu denselben Ausbeuten zu gelangen, 10 Stunden erhitzen. — H. Mehner (1895)[15] benutzt bei seinem ersten Verfahren einen elektrischen Schmelzofen (Schachtofen). Er elektrolysiert eine feuerflüssige Cyanbariumschmelze vermittelst einer Kathode aus C, indem er sie gleichzeitig zum Glühen bringt und dieser gasförmigen N_2 zuführt. Infolge der elektrolysierenden Stromarbeit zerlegt sich das Cyanbarium in Cyangas, welches sich an der Anode entwickelt, und in Ba, welches gasförmig an der Kathode auftritt und gezwungen ist, seinen Weg an deren von N_2 umspülten Oberfläche zu nehmen. An der Kathode treffen somit Ba, glühender N_2 und C zusammen und es bildet sich Cyanbarium, das in die Schmelze zurücktritt. Das Ba verläßt also den Apparat nicht, sondern es vollzieht sich die Regenerierung des Cyanids in demselben kontinuierlich, sofern man nur neben dem Ersatz des N_2 auch für den Ersatz des aufgebrauchten C sorgt, was leicht zu bewerkstelligen ist. Er will die mit der Entnahme von Cyanid aus dem Ofen verbundenen Unannehmlichkeiten und Gefahren vermeiden, indem die Rauchgase und die Cyanide als Dampf hinter der Elektrodenzone abgeführt werden. Sie werden in einen mit Koks und C gefüllten Kühler geleitet, wo sie sich verdichten. Später



hat M. sein Verfahren dahin abgeändert, daß er Cyanid aus C, Alkalien oder Erdalkalien und N_2 unter Wärmezuführung durch gleichzeitig eingeführte glutflüssige Schlacke oder Metallschmelzen erzeugte. — J. Finlay (1895)[16]) will Cyanide neben Rhodaniden herstellen, indem er ein Gemisch von N_2 und SO_2 über ein auf 1000° erhitztes Gemenge aus C, Alkali oder $BaCO_3$ leitet. Aus der Lösung des entstandenen Cyan- und Rhodanbariums wird durch CO_2 Blausäure ausgetrieben und in Natronlauge aufgefangen. — A. Frank und Caro (1895)[17]) beschreiben die Erzeugung von Cyaniden aus BaC_2, mit dem es Moissan (Compt. rend. 1894. 503) nicht gelungen war, N_2 zu binden. Nach dem Anspruch ihres ersten Patentes leiten sie bei dunkler Rotglut mit Dampf vollständig gesättigten und von Sauerstoff befreiten N_2 über BaC_2. Im zweiten Patent wollen sie statt reinen N_2 gebundenen N_2, wie Ammoniak oder N_2O verwenden, wodurch die Beimengung von Dampf entbehrlich werde (dessen Gegenwart erschien vorher erforderlich, um den chemisch sehr inaktiven N_2 zur Cyanidbildung anzuregen). Beim dritten Verfahren setzen sie dem BaC_2 Metalloxyde, z. B. CaO zu, „wobei die Verwendung von Dampf entbehrlich wird" Beim vierten Verfahren stellen sie Erdalkalicyanamide her, indem sie N_2 über rotglühendes Erdalkalicarbid oder das Carbidbildungsgemisch leiten. Ihre drei letzten Verfahren betreffen die Ueberführung der Cyanamide in die Cyanide. F. u. C sagen, daß nur eine geringe Menge (30%) Bariumcyanid im Sinne der Gleichung $BaC_2 + N_2 = Ba(CN)_2$ neben hauptsächlich Bariumcyanamid ($BaCN_2 + C$) aus Bariumcarbid sich bildet. — Erlwein berichtet (Int. Kongr. f. angew. Chemie, Berlin 1903; als Manuskript gedruckt. S. 2ff.): „... Die auf Initiative von Siemens & Halske mit der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt und Dr. Frank gegründete Cyanid-Gesellschaft, die mit den Frankschen Patenten auch ein von ihm in den Fabrikräumen der Dynamit-Gesellschaft Hamburg im Versuchsbetriebe vorbereitetes Blutlaugensalz- bzw. Cyankaliumverfahren übernahm, stellte es sich zur Aufgabe, dasselbe nachzuprüfen und technisch in einer in den Räumen der Scheideanstalt errichteten Versuchsanlage weiter auszubilden. Bei diesem im kleinen ausprobierten Blutlaugensalzverfahren war der technische Gang der, daß das sehr reaktionsfähige, feingemahlene Bariumcarbid in hermetisch geschlossenen, glühenden Eisenmuffeln der Wirkung des reinen N_2 ausgesetzt und die dadurch erhaltene N_2-Verbindung durch Umschmelzung mit Soda in die Cyanverbindungen des Ba übergeführt wurde. Durch Lösung der Cyanbarium-Sodaschmelze in Wasser erfolgte dann unter Rückbildung von $BaCO_3$, das nach Trocknung wieder im Kreislauf in den Carbidofen zurückwanderte, die Bildung von Cyannatrium, dessen Lösung im weiteren Operationsgang durch kohlensaures Eisen in Lösung von gelbem Natronblutlaugensalz umgewandelt wurde. Aus den filtrierten Lösungen des Blutlaugensalzes wurde nach Eindampfen im Vakuum kristallinisches Blutlaugensalz $Na_4FeCy_6 + 10H_2O$ gewonnen. Das durch Umkristallisieren erhaltene reine Natronblutlaugensalz sollte als solches auf den Markt gelangen oder nach bekannten Methoden auf Cyannatrium umgeschmolzen werden. Das chemisch Interessante bei dem eben charakterisierten Gang der Blutlaugenherstellung über Bariumcarbid ist die von Frank u. Caro im Verein mit Dr. Rothe beobachtete Erscheinung, daß bei der Einwirkung von N_2 auf das BaC_2 ganz gegen Erwarten nur etwa 30% des in Reaktion tretenden Carbids in Bariumcyanid im Sinne der Gleichung $BaC_2 + N_2 = Ba(CN)_2$ umgewandelt werden, während aus dem übrigen Carbid unter C-Ausscheidung der N_2-Körper Bariumcyanamid, $BaCN_2(+C)$, gebildet wird, der erst durch Umschmelzen mit Soda unter Wiedereintritt von C in Cyanbarium übergeht. Die technischen Resultate in der Frankfurter Versuchsstation bestätigten die von Fr. früher in Hamburg erzielten und von mir im Auftrage der Siemens & Halske-Akt.-Ges. dort nachgeprüften Werte. Das im Versuchsbetrieb verwandte, fein gemahlene BaC_2, das meist 80prozentig war, nahm im Durchschnitt 90% des theoretisch möglichen N_2 auf und lieferte eine azotierte Masse mit rund 11% N_2, von dem beim Abzug der beim Umschmelz-, Auflösungs- und Eindampfungsprozeß im Durchschnitt 86% in Form von handelsfähigem Cyanidstickstoff gewonnen wurden. Das Auflösen des Schmelzproduktes der azotierten BaC_2-Masse mit Soda, das meist einen 22% KCy entsprechenden Cyanwert aufwies, das Abfiltrieren des zurückgebildeten $BaCO_3$ durch Filterpressen, die Ueberführung der Cyannatriumlösung in gelbe Blutlaugensalzlösung, das Abfiltern, Eindampfen und Kristallisieren der letzteren boten keine wesentlichen technischen Schwierigkeiten, ebenso wie sich auch das erhaltene Natronblutlaugensalz nach den bekannten Methoden, unter Benutzung von Soda oder Natrium, leicht in ein 100% KCy entsprechendes Cyannatrium umschmelzen ließ. Nachdem das Bariumcarbidverfahren in der ursprünglichen Frankschen und später in einer etwas modifizierten Form eine Zeitlang in Frankfurt durchprobiert war und nach Analogie der Hamburger Vorversuche Ausbeuten entsprechend 75–80% von dem aufgenommenen N_2 erzielt worden waren...." E berichtet ferner (Elektrotechnische Zeitschr. 1906, 757. 896 und Broschüre, S. 13 bis 15): „.... Zur Ausarbeitung dieses Blutlaugensalz- bzw. Cyanidverfahrens errichtete Frank eine Versuchsstation in Hamburg und benutzte als Ausgangsmaterial für die N_2-Verbindungen das äußerst reaktionsfähige BaC_2. Es zeigte sich nun bei den Hamburger Arbeiten, daß bei Einwirkung von N_2 auf das BaC_2 nicht nur BaC_2, sondern auch $BaCN_2$ entstand, also ein Gemisch zweier Körper, von denen der eine den N_2 in Cyanidform, der andere in einer zum Teil ammoniakartigen Form enthielt. Das Gemenge ergab bei weiterem Umschmelzen mit Soda ein Schmelzgut, das den gesamten N_2 nur als Cyanidstickstoff enthielt. An der Erkenntnis dieser für die ganze spätere Entwicklung des Prozesses äußerst wichtigen Cyanamidreaktionen ist wesentlich beteiligt Dr. Rothe, der damals Betriebsleiter in dem Hamburger Versuchsbetrieb war, den Frank zusammen mit der dortigen Dynamitgesellschaft in deren Fabrikräumen eingerichtet hatte. Der Reaktionsmechanismus bei der Bildung der eben erwähnten Cyanide und Cyanamide durch Einwirkung von N_2 auf gepulvertes BaC_2 sowie die Umsetzung des Reaktionsgemisches mit Soda zu Reincyanid, ist dargestellt in den folgenden Formeln: A) Azotierung: $BaC_2 + N_2 = Ba(CN)_2$; — $BaC_2 + N_2 = BaCN_2 + C$; B) Umschmelzen und Lösung des Schmelzgutes: $Ba(CN)_2 + Na_2CO_3 = BaCO_3 + 2NaCN$; — $BaCN_2 + C + Na_2CO_3 = BaCO_3 + 2NaCN$. Als die Dynamitgesellschaft von dem Frankschen Verfahren zurückgetreten war, bot Fr. sein Cyankaliumverfahren der Siemens & Halske-Akt.-Ges. an Die S & H. hat das Frank-Caro-Verfahren nach eingehender Prüfung von seiten des Vortragenden aufgenommen und zusammen mit der Deutschen Bank und der Scheideanstalt in Frankfurt, eine Gesellschaft, die Cyanidgesellschaft, gegründet, die in den Räumen der Scheideanstalt und unter deren technischer Leitung eine Versuchsanstalt errichtete, in der zunächst das von Fr. übernommene Blutlaugensalz-Cyanidverfahren über BaC_2 auf breiterer technischer Grundlage durchprobiert werden sollte. Während dieses Frankfurter Versuchsbetriebes kam es nun zu einer Reihe von technischen und chemischen Neuerungen die markante Wendepunkte für die weitere Entwicklung und kommerzielle Bedeutung des Verfahrens vorstellen." — T. L. Wilson (1895)[18]) stellt ebenso wie Frank und Caro $(CN)_2$ durch Erhitzen von Carbiden oder Carbidbildungsgemischen im N_2-Strome her — F. Rothe (1897)[19]), dem nach der Zeitschr. f. angew Chemie 1903, 658, die Priorität der Entdeckung der Bildung der CN_2-Salze

bei der Einwirkung von reinem N_2 auf die Carbide der Alkalien oder Erdalkalien zusteht, stellte durch seine Versuche fest, daß es für die Erzeugung von Cyanid wichtig ist, trockenen N_2 anzuwenden. Er sagt, „daß durch die Einwirkung von reinem N_2 auf die Carbide der Alkalien oder Erdalkalien bei entsprechender Temperatur und durch Abscheidung von C Dimetallcyanamide entstehen gemäß der Reaktion $CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C$, und, daß auch die Aufnahme des N_2 durch ein Carbonat- bzw. Oxydgemisch der Alkalien oder Erdalkalien mit C bei entspr. Temp. nicht unter Cyanid, sondern unter Dimetallcyanamidbildung erfolgt, entsprechend der Reaktion z. B. $BaCO_3 + 3C + N_2 = BaN_2C + 3CO$". — Die Ampere chemical Co. Porchester USA. (1900)[20]) leitet in einem elektrisch geheizten Drehrohrofen N_2 über ein Gemisch von BaC_2 und grob gekörntem Koks. Sie verließ das Verfahren später und nahm die Azotierung direkt mit einem Gemisch aus 3 T. $BaCO_3$ und 2 T. Koks vor. — Die Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt (1901)[21]) stellt $Ba(CN)_2$ her, indem sie auf $BaCO_3$ bei schwacher Rotglut Ammoniak einwirken läßt. Es entsteht dabei intermediär zuerst Carbaminat und Cyanat. — Die Gesellschaft für Stickstoffdünger (Polzeniusz) (1901)[22]) setzt zur Erleichterung der Reaktion den Carbiden Chloride, z. B. die der alkalischen Erden zu und erhitzt bei Rotglut im N_2-Strom; Beispiel: 62 g CaC_2 + 18,7 g $CaCO_3$. — Die Badische Anilin- und Sodafabrik (1906)[23]) veröffentlichte mehrere Vorschriften zur Herstellung von $Ba(CN)_2$. Nach ihrem ersten Patent wird das BaO-C-Gemenge „in kontinuierlich beheizten Kapselstößen oder Retorten so gebrannt, daß die Flammengase im wesentlichen parallel zur Achse derselben geführt werden." Es ließen sich bis 80% des Ba in N_2-Verbindungen überführen. — W. Feld (D. R. P. 149803) hatte zwecks Erzeugung von $Ba(CN)_2$ und Rhodanid vorgeschlagen, das Carbonat-C- bzw. Sulfat-C-Gemenge in Kapseln von ovalem Querschnitt, die aufrecht stehen, zu brennen. — N. Caro (1907)[24]) setzt zur Beschleunigung der Cyanbildung Fluoride zu. 200 T. $BaCO_3$, 40 T. C (Koks, Holzkohle, Zuckerkohle) und 10 Gewichtsprozente Bariumfluorid werden im N_2-Strom bei 900—1100° erhitzt. Caro nimmt nach der vorliegenden Literatur [Zeitschr. f. angew. Chemie 1910, 2405 ff.; vgl. hierzu Rudolfi, Zeitschr. f. anorg. Chemie 54, 178 (1907) für die intermediäre Bildung von CaC_2 bei der Reaktion zwischen CaO, C und N_2] offenbar an, daß der Cyanbildung eine Carbidbildung vorhergehe. — B. Carlson (Chem.-Ztg 1906, 1261) benutzt als bei weitem wirksamsten Katalysator Flußspat. — O. Kühling (1907)[25]) gibt 1907 einen Bericht „über die aus Erdalkalicarbonaten, C und N_2 entstehenden Produkte". Er arbeitete zunächst in trockenem N_2 mit einem Gemenge von reinem $BaCO_3$ (1 Mol) mit Zuckerkohle (3 Atomen) bei 900—1450° C. Die Versuchsdauer war stets 1 Stunde. Ausbeuten: Bei 1050—1100° C 23,44% $Ba(CN)_2$ und 1,6% $BaCN_2$ im Reaktionsprodukt. Zusatz von $BaCl_2$ (10—30%) zu demselben Gemisch erleichterten die N_2-Aufnahme, doch wirken so nur kleine Chloridmengen. Die besten Ausbeuten wurden, und zwar 48,7% (47,1%) $Ba(CN)_2$ und 4,5% (6,9%) $BaCN_2$, bezogen auf chloridfreie Gemische mit 10% $BaCl_2$ und trockenem N_2, bei 1200—1250° C erzielt. Mit 30% $BaCl_2$ war die Ausbeute viel kleiner[26]). Versuche mit feuchtem N_2 verringerten die Ausbeute, bezogen auf den $(CN)_2$-Gehalt: Er erhielt bei 1200 bis 1250° C mit 10% $BaCl_2$ und feuchtem N_2 30,1% $Ba(CN)_2$ und 15,1% CN_2 im Reaktionsprodukt (die Prozente beziehen sich auf die chloridfreien Gemenge). — O. Kühling und O. Berkold (1907)[27]) berichten ferner über den „Einfluß von Chloridzusätzen auf die Reaktion zwischen $BaCO_3$, C und N_2. Die Temperaturen lagen zwischen 900° und 1200° C. Die Versuchszeit betrug genau 1 Stunde. Die N_2-Absorption im $BaCO_3$-C-Gemenge beginnt zwischen 900 und 930° C. Die beste Ausbeute mit reinem $BaCO_3$ und C liegt zwischen 1170° und 1180° C, und zwar 40,4% (43,9) $Ba(CN)_2$ und 4,4% (0) $BaCN_2$ im Reaktionsprodukt. Mit 10% $BaCl_2$-Zusatz sind auch hier die Ausbeuten besser als mit 20 und 30%, und zwar fanden die Autoren zwischen 1170° und 1180° C 39,7% $Ba(CN)_2$ und 4,5% $BaCN_2$ im Reaktionsgemisch (die Prozente beziehen sich auf chloridfreies Gemenge). Die N_2-Aufnahme war im Gegensatz zu Kühling mit Bariumchloridzusatz nicht besser als ohne dieses.

Ein Jahr später veröffentlichten dieselben Autoren eine Arbeit über die Einwirkung von N_2 auf techn. BaC_2, das zwischen 23 und 51% BaC_2 neben Verunreinigungen, wie Ca, Fe, Al_2O_3 u. a. enthielt. Sie erhitzten es zunächst ohne Zusätze auf 570—1130° C und erreichen als beste Ausbeute bei 970—980° C 18,0% $Ba(CN)_2$ und 20,3% $BaCN_2$ im Reaktionsgemisch. Bei 1120—1130° C war die Ausbeute viel kleiner, und zwar 13,4% $Ba(CN)_2$ und 13,0% $BaCN_2$. Danach arbeiteten sie mit Zusatz von $BaCl_2$ und erreichten die beste Ausbeute 18,4% $Ba(CN)_2$ und 17,2% $BaCN_2$ mit 10% Zusatz bei 920—930° C. Auch hier war die Ausbeute bei höherer Temperatur schlechter. Bei 20 und 30% Zusatz stieg die Menge des aufgenommenen N_2 bis zur angewandten Höchsttemperatur von 1130° C stetig an [16,3 bzw. 21,6% $Ba(CN)_2$ und 19,8 bzw. 17,9% $BaCN_2$]. Die Zahlen beziehen sich auf chloridfreie Gemenge. Die Versuchsanordnung war die der früheren Arbeiten, die Versuchszeit stets 1 Stunde. Das Ergebnis war, daß $BaCl_2$-Zusätze weder eine bemerkenswerte Herabsetzung der Temperatur bewirken, bei welcher die Aufnahme des N_2 beginnt, noch die Gesamtmenge des aufgenommenen Gases wesentlich erhöhen. Dagegen scheint eine Wirkung in dem Sinne vorhanden zu sein, daß die Ausbeute an $(CN)_2$- auf Kosten derjenigen an CN_2-Salz erhöht wird. Es gelang nicht, dies zu erklären. — K. Kaiser (1913)[28]) verteilt $BaCO_3$ oder BaO mit Holzkohle und einer Fe-Mn-Legierung auf porösen Stoffen und erhitzt auf 900—1400° C mit trockenem N_2 unter Druck. — Th. Ewan und Th. Napier (1913)[29]) „Die Fixierung von N_2 durch Gemische von Bariumoxyd mit Holzkohle", eine wichtige und gründliche Studie. Sie gingen aus von einem Gemenge aus 2 T. reinem $BaCO_3$ und 1 T. gut gebrannter Holzkohle und erhitzten im trockenen N_2 (Eisenschiffchen). Auch diese Autoren fanden wie Kühling und Berkold, daß die N_2-Aufnahme zwischen 920 und 930° beginnt, daß die Ausbeute bei steigender Temperatur zunimmt und daß der größte Teil des absorbierten N_2 in Form von Cyanid gebunden ist. Sie verzeichnen in dem Diagramm (Fig. 50) Kurven über: 1. den Prozentgehalt CO (und Wasserstoff[30])) in den Abgasen, 2. den Uebergang von $BaCO_3$ in BaO, und 3. den Uebergang des BaO in Cyanverbindungen, nach 30, 60, 90 und 120 Minuten Versuchszeit, alles bei 950° C. Die CO-Aufnahme ist anfangs eine sehr rasche. Cyanid tritt erst auf, wenn etwa 30% des $BaCO_3$ in BaO verwandelt sind und der CO-Gehalt des Abgases unter etwa 30% gefallen ist. Mit fortschreitender Cyanbildung fällt der prozentuale CO-Gehalt im Abgase stetig. Im folgenden war die Versuchszeit 2 Stunden, die Temperatur 860 bis 1070° C: Die Menge des gebildeten $Ba(CN)_2$ hängt bei derselben Temperatur und Zeit stark von dem Grade der Verdünnung des N_2 durch das CO ab. Die N_2-Menge variierte bei 960° C von 0,55—28,9 Mole pro Mol $BaCO_3$. Dabei traten 1,7—40,7% $BaCO_3$ mit dem N_2 in Reaktion. Der CO-Gehalt des Abgases war entsprechend 58,2—6,9%. Sie schließen, daß die Reaktion reversibel ist: je mehr CO das Gas also enthalte, um so schlechter sei die Ausbeute; Bestätigung durch Erhitzen eines Gemisches von reinem $Ba(CN)_2$ und $BaCN_2$ (aus Ferrocyanid durch Erhitzen im Vakuum auf 1000° hergestellt) in reinem CO bei 960° C in 2 Stunden. Das Gas enthielt dann 18,2 Volumprozent CO und 81,8% N_2, während sich im Rückstand BaO anreicherte. Ein kleiner

Teil des Cyanamids wurde dabei nach $BaCN_2 + C = Ba(CN)_2$ in Cyanid umgesetzt. Der $Ba(CN)_2$-Gehalt nahm ein wenig zu, und die Reaktion verlief in der Hauptsache nach $BaCN_2 + CO = BaO + 2C + N_2$, doch kann, da bei Gegenwart von C, Cyanid und Cyanamid durch ein Gleichgewicht miteinander verknüpft sind, wobei deren relative Mengen von der Menge des gegenwärtigen BaO abhängen, auch Cyanid an der Reaktion mit CO beteiligt sein. Die Reaktionen verlaufen demgemäß nach: $BaO + 2C + N_2 \rightleftarrows BaCN_2 + CO$ und $BaO + 3C + N_2 \rightleftarrows Ba(CN)_2 + CO$. — Daneben verlaufen: $BaCO_3 + 2C \rightleftarrows BaO + 3CO$ und $Ba(CN)_2 \rightleftarrows BaCN_2 + C$ sowie $CO_2 \rightleftarrows 2CO + C$. — Die drei vorhandenen Ba-Verbindungen bilden nach E. u. N. (wenigstens ist das wahrscheinlich) vermutlich eine homogene Schmelze, „so daß in dem bei irgendeiner Temperatur erreichten Gleichgewicht das Verhältnis der Partialdrucke von CO und N_2 von den relativen Mengen des Cyanids, Cyanamids und Oxyds im Gemisch abhängt." Das Verhältnis zwischen dem Zustand in der festen (bzw. geschmolzenen) und der gasförmigen Phase wurde bei 1000, 1100 und 1150° untersucht. Bei diesen Temperaturen sind die Bestandteile der Mischungen der Ba-Verbindungen praktisch nicht flüchtig. — Daß wirklich ein Gleichgewicht statthat, ließ sich dadurch erweisen, daß ein N_2-CO-Gemenge von konstanter Zusammensetzung 1. über $BaCO_3$-C-Mischung, 2. über $Ba(CN)_2 + BaCN_2$ langsam geleitet wurde, bis die Zusammensetzung des austretenden Gases dieselbe wie die des eintretenden war, also bis das Gleichgewicht erreicht war. Das Diagramm II, a. a. O., S. 471, verdeutlicht die prozentuelle, mit N_2 verbundene Ba-Menge nach Erreichung des Gleichgewichtes. Gleichgewichte, bei denen weniger als 50 % des vorhandenen Ba in eine N_2-Verbindung übergehen, lassen sich rasch erreichen, während die Geschwindigkeit der Fixierung weiterer Mengen N_2 ungemein langsam sei. Bei 1100° C sei in 2 Stunden 45 %, nach 82 Stunden nicht mehr als 57 % des vorhandenen $BaCO_3$ mit N_2 in Verbindung getreten. Sie nehmen deshalb an, daß sich eine Verbindung der Formel $BaO\,Ba(CN)_2$ bilde, in der das BaO wenig aktiv sei. „Dies kann auch den Umstand erklären, daß die Mischungen bis 1150° keinen Verlust durch Verflüchtigung erleiden, während $Ba(CN)_2$ selbst schon bei viel tieferer Temperatur leicht flüchtig ist." — Dieselben Autoren bezweifeln die Mitwirkung von BaC_2 bei dieser N_2-Bindung. Für die Bildung von Alkalicyanid aus K_2CO_3, N_2 und C hatte F. R. Hughes (Graham, Report of Juries, Exhibition of 1851, 1, 95) und unabhängig davon Berthelot [Compt. rend. 67, 1141 (1868)] eine intermediäre Carbidbildung angenommen. Caro habe sie offenbar zuerst für die Erdalkalien angenommen. E. u. N. erhitzten $BaCO_3$ und Holzkohle allmählich bis auf 1200° C etwa 10 Stunden im Vakuum und erhielten ein Produkt, in dem 15,9 % des angewandten $BaCO_3$ in Bariumcarbid und 75,8 % in BaO umgesetzt waren. Der Gleichgewichtsdruck betrug bei 1200° C 1 mm Hg; mit mehr Ba Carbid könne es kleiner, niemals größer sein. Die Carbidbildung sei nach $BaO + 3C \rightleftarrows BaC_2 + CO$ reversibel. Hieraus und aus dem mittels des Nernstschen Theorems von E. u. N angestellten Rechnungen folge, „daß bei Gegenwart von CO und N_2-Mischungen BaC_2 überhaupt nicht auftreten kann, von welchen der N_2 durch $BaO + C$ freiwillig aufgenommen wird, und BaC_2 kann als Zwischenprodukt nicht in Frage kommen." Hierzu bemerkt W. Moldenhauer, „Die Reaktionen des freien Stickstoffes", S. 125 (Berlin, Borntraeger, 1920): „Diese Folgerung ist jedoch nicht absolut zwingend. Macht man die nicht unwahrscheinliche Annahme, daß eine gewisse gegenseitige Löslichkeit von Ba-Carbid in BaO vorhanden ist, dann wird das Gleichgewicht: $BaO + 3C \rightleftarrows BaC_2 + CO$ bivariant und es ist die Bildungsmöglichkeit kleiner Bariumcarbidkonzentrationen auch bei höheren CO-Drucken gegeben. Die Synthese kann aber ganz gut auch über kleine Carbidmengen hinaus stattfinden, so daß vorerst keine absolute Notwendigkeit vorliegt, anzunehmen, daß die $Ba(CN)_2$-Synthese nicht analog derjenigen des Calciumcyanamids verläuft." — Die Versuche ergaben nach E. u. N.'s Ansicht keinen Anhaltspunkt dafür, daß die Reaktion $Ba(CN)_2 = BaCN_2 + C$ umkehrbar ist. Um den Uebergang $Ba(CN)_2 \rightarrow BaCN_2$ zu verfolgen, wurden die aus $Ba(NC)_2$ und Ba-Ferrocyanid beim Erhitzen für sich und bei Gegenwart von Fe entstehenden Produkte untersucht. Die Darstellung von $Ba(CN)_2$ geschah nach einem von E. u. N. verbesserten Verfahren von Joanis. Das trockene Salz habe den Schmelzpunkt 600° C und sei schon bei dieser Temperatur deutlich flüchtig. Die durch Fe beschleunigte Umwandlung beginnt deutlich schon bei 500° C, wo in 18 Stunden 8 % der N_2-Verbindungen als Cyanamid gefunden wurden. Bei 1000° C fanden sich nach 1 Stunde 53,4 %. — L. Petit Devaucelle u. F. Bensa (1914)[31]) pressen SiO_2- und Al_2O_3-freie C (Graphit) mit $BaCO_3$ und Teer zu dichten, nicht porösen Stücken und leiten abwechselnd N_2, zweckmäßig mit Naphthalindampf und Wasserdampf darüber. Die Reaktion tritt nur auf der Oberfläche des Stückes auf und kann so öfter am gleichen Material ausgeführt werden. Die Umstellung wird etwa alle 5 Minuten vorgenommen und das Verfahren etwa 4 Tage lang bis 900° C fortgeführt. Vor der Umsetzung des $Ba(CN)_2$ durch Dampf in NH_3 erreicht man die nötige Abkühlung der Masse mittels eines kalten Luftstromes (!), was schneller wirkt, als Abkühlung der Retorte von außen. — K. Prinz zu Löwenstein und Fr. Hauf (1915)[32]) benutzen zur Brikettierung den bei der Methanzersetzung entstehenden reinen C und führen den heißen (durch Verbrennung des der gleichen Quelle entstammenden H_2) vorgewärmten N_2 in einem Drehrohrofen bei 1200 bis 1400° C den Briketts entgegen. Hier handelt es sich also um eine direkte Beheizung des Reaktionsgemisches. — Arthur Stähler (1916)[33]) gelang wie Hempel die Cyanidsynthese aus $BaCO_3$, C und N_2 unter Druck. Bei den hohen Drucken entstand fast gar kein Cyanamid. Die Ausbeuten an Cyanid im Endprodukt erreichten 74 %, was einer auf das vorhandene Ba bezeichneten Ausbeute von über 80 % entspricht. Angaben über Temperatur und Reaktionszeit fehlen. — Die Patente der Aktiebolaget Kväfveindustrie (1919)[34]) beschäftigen sich mit der Reinigung der eventuell SiO_2 und Al_2O_3 enthaltenden, nach der Druckzersetzung mit Dampf resultierenden Ba-Lösung und

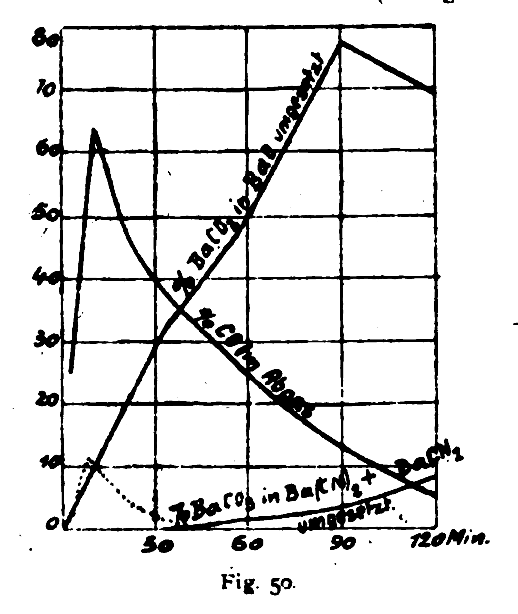


Fig. 50.

mit der Ausnützung der Energie der bei der Drucksynthese entstehenden $CO \cdot N_2$-Rauchgase. Zur Beschleunigung der Reaktion der N_2-Bildung wird aus Oxalat oder Hydroxyd bei unter 550° C reduziertes Fe benutzt und dann sofort auf die Reaktionstemperatur erhitzt. Wird es länger über 550° C erhitzt, so verliert es seine Wirkung. — Th. Thorsell (1920) von der eben genannten Firma[35]) berichtete über „Die fabrikmäßige Durchführung der Bindung von atmosphärischem N_2 über Cyanid". Er untersuchte bei 960° C, wie N_2-Ueberschuß auf die Ausbeute einwirkt, wenn Zeit, Temperatur und die übrigen Bedingungen gleich blieben. Die Ausbeuten nahmen mit steigendem Ueberschuß von N_2 beträchtlich zu, stiegen z. B. bei einem Ueberschuß von viermal der theoretischen Menge N_2 auf 20 %, bei zwölfmal auf 60 %, bei 28 mal auf 80 % (soll wohl heißen: des vorhandenen Ba). Mit zunehmendem CO-Gehalt sinkt die Ausbeute an absorbiertem N_2 beträchtlich (Temperatur fehlt, wahrscheinlich 960° C). „Die neben CO gebildete Menge Cyanid im Verhältnis zu dem in der Reaktionsmischung vorhandenen Carbonat hat ebenfalls ihre Einwirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit." Die Ausbeuten waren bei 940° C 12 %, bei 1000° C 80 % und bei 1070° C 100 %, berechnet auf Ba (Versuchszeit fehlt). Für den Einfluß des Druckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt Th. Proportionalität an. Eisen als Katalysator hatte keinen Einfluß. Bei 930° C und 1000—1100° C wurde mit und ohne Fe dieselbe Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet. Th. glaubt irrtümlich, der erste gewesen zu sein, der die schädliche Wirkung der Verunreinigung der angewandten C (Kieselsäure, Al_2O_3, Kalk usw.) erkannt habe. Wie er ihr entgegenarbeitete, wird nicht angegeben [vgl. D. R. P. 321 662 (8 6 1919) der A/B. Kväfveindustrie].

Die nach der Ammoniakdarstellung aus dem Reaktionsprodukt zurückbleibende Masse bestehe aus: „Carbonat, das beim Ofenprozeß an der Reaktion nicht teilnahm, Barythydrat, das keinen Stickstoff binden konnte und Formiat, das sich aus Cyanid bildete". Er gibt ein Beispiel über die Zusammensetzung der wieder in den Betrieb eintretenden stickstofffreien Masse, zu der man bei Durchführung des Prozesses im praktischen Fabrikbetrieb kommt. — Die Reaktion der N_2-Bindung verlaufe glatt bis zur Bildung der Verbindung $BaO \cdot Ba(CN)_2$, also bis zu der eines „basischen Cyanides". „Der Versuch, die Reaktion nennenswert weiter zu treiben, bis zur Bildung von $BaO(CN)$", meint Th., lohne sich nicht, da sie zu langsam vor sich gehe. Er nimmt folgende, im Ofen gleichzeitig verlaufende Reaktionen an; links steht, bis zu welchem Ausmaß in Prozenten etwa jede Reaktion vor sich geht, für jede Reaktion ist auch angegeben, wieviel Wärme sie verbraucht.

Verläuft bis zu einem Grade von

I. 42 % $10\,Ba(COOH)_2 + 18\,C + 10\,N = 5\,BaO\,Ba(CN)_2 + 7\,CO_2 + 21\,CO + 10\,H_2$.
Absorbiert 0,42 · 1052, d. h. 442 Cal je Gramm/Mol.

II. 3 % $10\,Ba(COOH)_2 + 4\,C = 10\,BaO + 10\,H_2 + 6\,CO_2 + 18\,CO$.
Absorbiert 0,03 · 810, d. h. 24 Cal.

III. 13 % $10\,BaCO_3 + 20\,C + 10\,N = 5\,BaO \cdot Ba(CN)_2 + 5\,CO_2 + 15\,CO$.
Absorbiert 0,13 · 1000, d. h. 130 Cal.

IV. 2 % $10\,BaCO_3 + 6\,C = 10\,BaO + 4\,CO_2 + 12\,CO$.
Absorbiert 0,02 · 764 d. h. 15 Cal.

V. 35 % $10\,Ba(OH)_2 + 22\,C + 10\,N = 5\,BaO \cdot Ba(CN)_2 + 3\,CO_2 + 9\,CO + 10\,H_2$.
Absorbiert 0,35 · 718, d. h. 251 Cal.

VI 5 % $10\,Ba(OH)_2 + 8\,C = 10\,BaO + 2\,CO_2 + 6\,CO$.
Absorbiert 0,05 · 502, d. h. 25 Cal.

Die Summe ist 887 Cal für 1.374 g Barium oder je 126 g fixierten Stickstoffs, d. h. die Reaktion verbraucht eine Energie von 7040 Cal je 1 kg Stickstoff oder 8,2 kW.-Std. Die Verbrennungswärme der Brenngase ist

für die Reaktion	I	840 Cal.
„ „ „	II	54 „
„ „ „	III	133 „
„ „ „	IV	16 „
„ „ „	V	406 „
„ „ „	VI	50 „
oder zusammen		1499 Cal

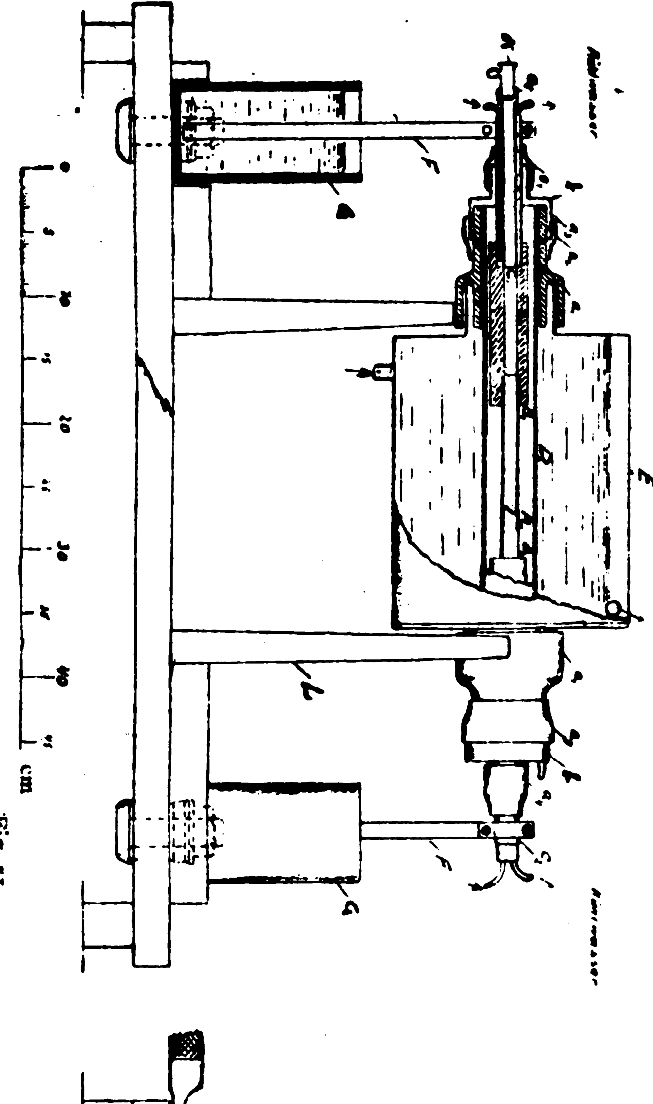
oder für 1 kg Stickstoff 11 900 Cal.

Die im vorstehenden gesammelte Literatur zeigt, daß Stickstoff bei vergleichsweise niedriger Temperatur durch Bariumoxyd Kohlegemische gebunden werden kann, beantwortet aber nicht klar die für die Technik wichtigen Fragen, welche Zeit die Reaktion beansprucht und wie weit sie, bezogen auf die angewandte Bariummenge, bei Aufwand mäßiger Wärmemengen getrieben werden kann. Die Reaktionsgleichungen: 1. $N_2 + BaO + 3\,C = BaC_2N_2 + CO$ und 2. $N_2 + BaO + 2\,C = BaCN_2 + CO$ würden im theoretischen Gemisch für ein Reaktionsprodukt im Falle 1 einen N-Gehalt von 14,8 %, im Falle 2 einen solchen von 15,8 % ergeben, aber schon ein solcher von 8—10 % Stickstoff im Reaktionsprodukt würde nach der üblichen Auffassung, immer unter der Voraussetzung eines vernünftigen Aufwandes für Wärme[36]) und Reaktionskohle, technisch noch zulässig erscheinen. Wenn nämlich auch im Vergleiche etwa zu Kalkstickstoff mit seinem an 20 % heranreichenden N_2-Gehalte der erwähnte acht- bis zehnprozentige des Bariumstickstoffes stark zurücktritt, so entspricht hinsichtlich der Manipulation eine Tonne zehnprozentigen Bariumproduktes immer noch annähernd 0,5 t Ammoniumsulfat. Ueberdies wirkte der in der relativ niederen, noch mit dem Gasgebläse erreichbaren Reaktionstemperatur gelegene Vorteil als Anreiz, um eine Anzahl mit dem Prozeß verknüpften Fragen einmal einer Untersuchung zu unterziehen. Als eine Grundlage diente die aus dem Schrifttum schon ersichtliche Forderung der Technik, das nach dem Abtreiben des Stickstoffes (durch Behandlung mit Wasserdampf) verbleibende Gemenge von Bariumverbindungen, organischen Substanzen und Kohle wieder restlos in den Kreisprozeß zurückführen zu können; mit anderen Worten, es dürfen nur reine Bariumoxyde und reine Kohle verwandt werden, die ja nur in beschränktem Umfange zugänglich ist.

Die Aufgabe kann in folgende Fragen zerlegt werden: Wie verläuft die Cyanid- bzw. Cyanamidbildung 1. bei Verwendung verschiedener Kohlensorten, 2. bei den verschiedenen Temperaturen bis zu 1600° C, 3. bei Variierung der Zeit, 4. bei kohlenoxydhaltigem Stickstoffgas, 5. bei Zusatz von Katalysatoren, 6. auf dem Wege über Bariumcarbid?

Wie aus der Literatur ersichtlich, haben mehrere Autoren sich schon dieselben Fragen

gestellt, jedoch hat bisher keiner derselben, auch nicht Ewan und Napier in ihren schönen Arbeiten reproduzierbare Ergebnisse über



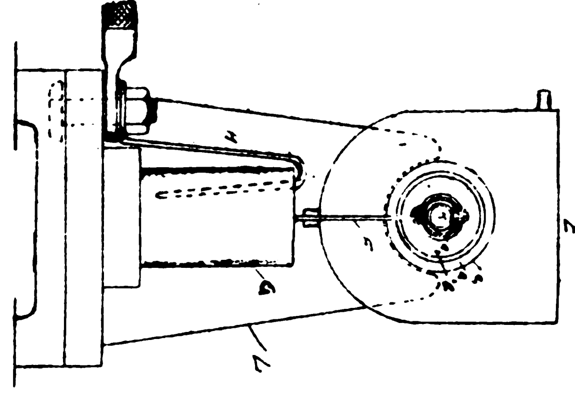


Fig. 51.

den Stickstoffbindungsprozeß im Temperaturintervall von 1100—1600° C mitgeteilt.

Wir stellten unsere Versuche auf 1100, 1200, 1300, 1400, 1500° (und 1600°) C und Reaktionszeiten von 15, 30 und 60 Minuten ein.

Vorbereitung des Reaktionsgemisches. 2 Gew.-T. reines Bariumcarbonatpulver wurden mit 1 Gew.-T. verschiedener feingepulverter Kohlensorten innig gemischt und in einer Schraubenpresse unter hohem Druck[37]) zu etwa 1,5 g-Pastillen von etwa 1,5 cm Länge und 1 cm Durchmesser gepreßt. Das Gemisch wurde vor dem Pressen mit ein wenig Wasser befeuchtet, die Pastillen sodann bei 105—110° C vollständig getrocknet, wobei sie ganz hart und fest wurden. Die Nichtverwendung eines Bindemittels und der hohe Druck bei der Formgebung sind für die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wesentlich.

Versuchsofen (Fig. 51). Das Kohlewiderstandsrohr *A* des elektrischen Ofens (Länge zwischen den Elektroden 12 cm, äußerer Durchmesser 1,8 cm, Wandstärke 0,2 cm) wurde zwischen zwei durchbohrte Achesongraphitelektroden *B* gespannt und diese mit zwei wassergekühlten hohlen Metallelektroden *C* verbunden. Die Stromzuführung geschah durch zwei Kupferschienen *F*, die in zwei eiserne, mit Quecksilber gefüllte Gefäße *G* eintauchten. Letztere waren durch Kupferschienen *H* mit den Polen eines Transformators (10 KW.) verbunden. Um guten Kontakt zu bekommen, wurde vor dem Einstecken des Kohlerohres und der Metallrohre in die Achesonelektroden um die Enden Streifen aus dünnstem Kupferblech gewickelt. Das Ganze steckte in einem Eisenrohr *D*, letzteres in einer wasserdurchströmten Eisenblechwanne *E*. Die Dichtung des Ofens gegen Wasser geschah durch die Gummipackungen a_1 und a_2, die Gummischläuche a_3, a_4 und a_5 und zwei Metallhülsen *b*. Der Stickstoff wurde durch ein T-Rohr mit Planglasscheibe *K* zugeführt. Die Graphitelektroden waren radial angebohrt, so daß das Kohlerohr auch von außen her rasch mit Gas umspült werden konnte. Die Reaktionsgase wurden rechts durch ein in die Metallhülse *b* eingelötetes Rohr abgeleitet. Der Ofen ruhte auf einem Holzgestell *L*.

Diese anscheinend komplizierte, in Wirklichkeit einfache, bekannten Modellen nachgebildete Anordnung hat sich vortrefflich bewährt. Die Packungen und Schläuche haben, ohne erneuert zu werden, mehrere hundert Versuche ausgehalten. Beim Herausnehmen der Kohlerohre schraubt man die Kupferschienen *F* ab, rollt den hinteren Gummischlauch a_4 und den vorderen a_3 über die Metallhülsen *b* zurück und zieht Rohr und Gummistopfen zusammen mit dem ganzen Heizaggregat heraus. Natürlich müssen vorher die Elektrodenkühlwasserschläuche und der Stickstoffzuleitungsschlauch abgenommen werden. Das Auseinandernehmen und Zusammensetzen dauert höchstens je ein paar Minuten. Ein Vorteil der Anordnung ist, daß das Zusammenfügen des Kohlerohres mit den Graphit- und Metallelektroden außerhalb des Ofens vorgenommen werden kann, so daß die Güte der Kontaktverbindungen jederzeit gesichert ist.

Stromquelle war städtischer Wechselstrom von 110 Volt. Die Sekundärwicklung des Transformators war für eine maximale Spannung von 25 Volt und eine Stromstärke von 400 Amp. geschaltet, die Feinregulierung der Temperatur geschah durch einen Widerstand parallel zu den Hauptwiderständen, alles primär.

Als **Stickstoff** wurde Bombenstickstoff verwandt, der zuerst über Natronkalk von Kohlensäure, über schwach rotglühenden, frisch reduzierten Kupferspänen von Sauerstoff befreit, durch einen Tropfenzähler mit konzentrierter Schwefelsäure geleitet und schließlich über Calciumchlorid getrocknet wurde. Die Abgase strömten durch eine Waschflasche mit Natronlauge, die als Wasserabschluß diente, ins Freie. Temperaturmessung geschah meist mit einem geeichten Holborn-Kurlbaum[38]), seltener mit einem Wannerpyrometer. Die Genauigkeit der Messungen war $\pm 10^0$ C.

Achesongraphit und Bariumcarbonat als Reaktionsgemisch. Alle Temperaturangaben bedeuten Grad C. Das Reaktionsgemisch, aus 2 Gew.-T. feingepulvertem reinem Bariumcarbonat und 1 Gew.-T. Achesongraphitpulver bestehend, wurde, wie erwähnt, zu Pastillen gepreßt. Zunächst wurde mit diesen eine große Reihe von Vorversuchen gemacht, um den Reaktionsverlauf bei verschiedenen Temperaturen und Zeiten annähernd kennenzulernen und um Uebung für die Analysen zu gewinnen. Einige Vorversuche sind in den Tabellen zum Vergleich mit den Hauptversuchen herangezogen. Stets wurden je drei Pastillen genau in die Mitte des Rohres gebracht und bei den angegebenen Temperaturen und Zeiten im Strome überschüssigen reinen Stickstoffes erhitzt. Um das Wegrutschen der Pastillen von der richtigen Stelle während des Zusammenbauens des Ofens zu vermeiden, wurde hinter der letzten Pastille

Tabelle 1—7

Ausgangsmaterial: 1 Gew.-T. Achesongraphit, 2 Gew.-T. $BaCO_3$. (Die mit * bezeichneten Zahlen sind Vorversuche.)

Versuch	Temperatur	I				II		III		
		Prozent im Reaktionsprodukt				Prozent N im Reaktionsprodukt als		Prozent Ba im Reaktionsprodukt als		
Nr.	°C	$Ba(CN)_2$	$BaCN_2$	Ba	N	$Ba(CN)_2$	$BaCN_2$	$Ba(CN)_2$	$BaCN_2$	N-Verb.
1. Reaktionszeit 15 Minuten.										
13	1100	7,9	0,5	41,3	1,25	93,7	6,3	13,9	1,0	14,9
14	1200	18,4	0,9	38,0	2,84	95,1	4,9	35,0	1,9	36,9
15	1300	25,0	1,8	36,0	4,00	92,5	7,5	50,3	4,0	54,3
16	1400	30,7	3,2	40,7	5,05	90,1	9,9	55,0	6,0	61,0
17	1500	28,6	7,8	33,3	5,48	77,6	22,4	62,4	18,1	80,5
18	1600	28,5	13,9	34,8	6,45	66,0	34,0	59,5	33,7	93,2
2. Reaktionszeit 30 Minuten.										
19	1100	18,4	1,05	38,8	2,89	94,1	5,9	34,4	2,2	36,6
20	1200	22,8	2,5	35,5	3,80	89,5	10,5	46,7	5,4	52,1
21	1300	29,4	4,0	38,0	4,98	87,4	12,6	56,1	8,2	64,3
22	1400	29,8	5,3	37,3	5,25	83,9	16,1	58,0	11,0	69,0
2*	1400	25,6	13,6	30,8	5,94	64,0	36,0	60,3	34,3	94,6
23	1500	22,9	10,3	26,1	5,01	67,7	32,3	63,7	30,8	94,5
4*	1500	25,4	11,0	29,5	5,50	68,5	31,5	62,5	28,9	91,4
24	1600	22,5	12,4	27,2	5,30	63,1	36,9	60,0	35,3	95,3
6*	1600	23,2	12,0	26,8	5,34	64,5	35,5	62,8	34,7	97,5
7*	1600	22,6	9,4	24,4	4,83	69,0	31,0	67,0	29,8	96,8
3. Reaktionszeit 60 Minuten.										
25	1100	27,0	5,2	37,5	4,82	83,0	17,0	52,3	10,7	63,0
26	1200	29,6	6,5	36,8	5,41	81,0	19,0	58,5	13,6	72,1
27	1300	26,8	6,9	30,0	4,96	80,0	20,0	64,6	16,4	81,0
28	1400	24,0	7,8	28,0	4,78	74,4	25,6	62,2	21,6	83,8
29	1500	20,7	8,9	24,7	4,47	68,8	31,4	61,0	28,0	89,0
20	1600	21,0	10,6	24,8	4,77	65,0	35,0	61,4	33,0	94,5
4. Reaktionszeit 5 Minuten.										
8*	1500	11,8	6,1	31,7	2,66	66,0	34,0	27,0	14,9	41,9
5. Reaktionszeit 10 Minuten.										
9*	1500	14,7	7,1	28,3	3,30	66,0	34,0	37,7	19,4	57,1
6. Reaktionszeit 120 Minuten.										
31*	1100	24,8	4,0	37,4	4,30	85,5	14,5	48,2	8,3	56,5
33*	1300	18,7	5,9	19,8	3,70	75,0	25,0	68,8	23,2	92,0
7. Reaktionszeit 30 Minuten. 15 Minuten allmähliches Erhitzen bis 1200° C, dann 5 Minuten bei je 100° C Steigung.										
11*	12—1500	28,7	12,9	37,7	6,29	67,5	32,5	55,2	26,5	81,7
12*	12—1500	32,5	16,8	41,0	7,46	64,5	35,5	57,2	31,7	89,2

ein Wattepfröpfchen angebracht. Dicht vor der vorderen Pastille wurde eine dünne Scheibe Graphit als Fixierkörper für die Temperaturmessung eingebracht.

2—3 Minuten nach dem Einschalten des Stromes war die gewünschte Temperatur erreicht. Im Anfang trat starke Kohlenoxydbildung ein, so daß die mit weißem Nebel gemischten Abgase entzündet werden konnten. Nach wenigen Minuten hörte die lebhafte Nebel- und Kohlenoxydentwicklung auf. Nach der festgesetzten Reaktionszeit wurde der Strom ausgeschaltet und die Pastillen auf Zimmertemperatur im Stickstoffstrom abgekühlt. Auch dies nahm nur wenige Minuten in Anspruch. Die meist noch fähigkeit des Graphits herrührt, ist nicht mit Sicherheit anzugeben. Die erwähnte anfängliche Nebelbildung rührt daher, daß bei der starken Kohlenoxydentwicklung[39]) ein Teil des Bariumcarbonats, auch in Form von Bariumoxyd, als feiner Staub mitgerissen wird. Nach mehreren Versuchen hatte sich so viel Staub unten im Eisenrohres gesammelt, daß man eine Analyse vornehmen konnte. Etwa zwei Drittel des Staubes war als Bariumcarbonat, ein Drittel als Bariumoxyd vorhanden. Die Nebelbildung tritt auch bei Anwendung anderer Kohlensorten auf, aber in viel geringerem Maße als bei Graphit.

Die Analysenergebnisse dieser Versuchsreihe sind in den Tabellen 1—4 und in den

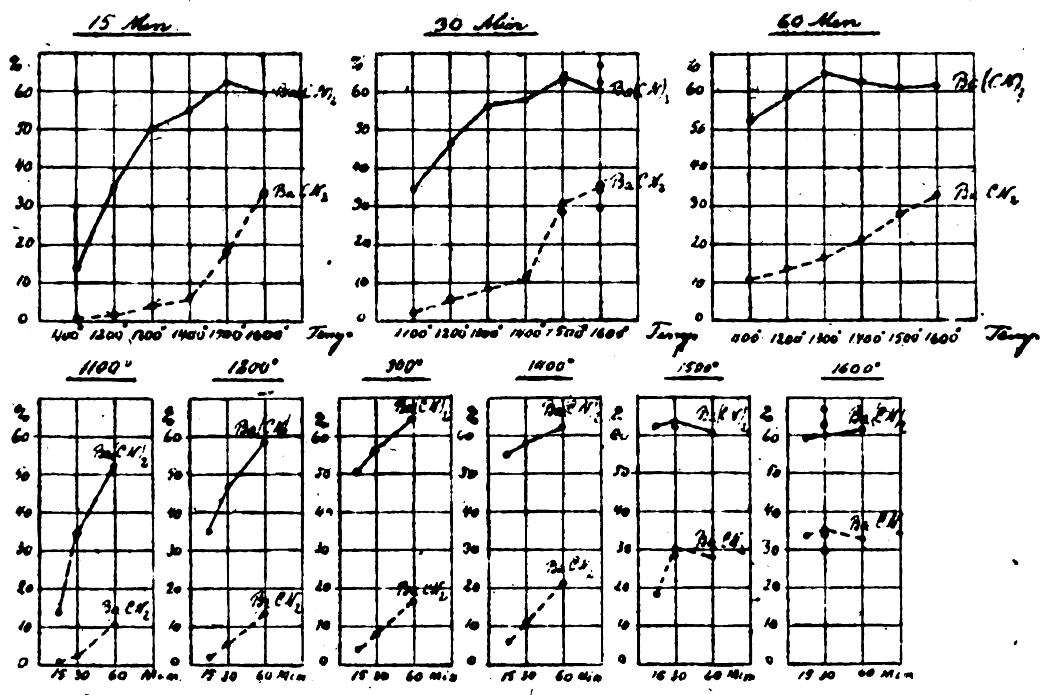


Fig. 52. Versuche mit Achesongraphit.

testen und ein wenig gesinterten, bei einigen Versuchen an das Kohlerohr ein wenig festgeklebten Pastillen wurden sofort in Gläschen gefüllt und so bis zur Analyse aufgehoben. Bei Verwendung von Graphit als Kohlezumischung werden die Kohlerohre in jedem Versuch angegriffen, so daß man sie nur einmal verwenden kann. Ein Teil des Bariumcarbonats in den Pastillen schmilzt nämlich und dringt in Mischung mit Bariumoxyd als Eutektikum und mit Cyanid durch das Rohr unverändert hindurch und wird als solches wiedergefunden. Dabei leidet das Rohr. Bei längerer Reaktionszeit muß man deshalb da der Widerstand des Kohlerohres sich ändert öfters auf die gewünschte Temperatur einregulieren. Diese Erscheinung fiel bei Anwendung anderer Kohlensorten fort. Ob sie von der größeren Schmier-

Kurven Fig. 52 verzeichnet. In den Tabellen sind unter I die im Reaktionsprodukt vorhandenen Mengen Bariumcyanid-Cyanamid, total vorhandenes Barium und total gebundener Stickstoff in Prozenten angegeben. Unter II ist in Prozenten angegeben, wieviel von dem absorbierten Stickstoff in Form von Cyanid bzw. Cyanamid gebunden wurde. Unter III geben die Zahlen in Prozenten an, wie viel von dem im Reaktionsprodukt vorhandenen Totalbarium in Form von Cyanid, Cyanamid und Totalstickstoffverbindungen gebunden wurde. Die Kurven sind nach den Zahlen der Kolonnen III gezeichnet, die Kurven 1—3 geben den Verlauf des Cyanid bzw. Cyanamidprozesses bei konstanter Zeit und zunehmender Temperatur, die Kurven 4—9 denselben bei konstanter Temperatur und zunehmender Zeit an.

In den Tabellen 4—6 sind einige Versuche vereinigt, bei denen die Versuchszeit 5, 10 und 120 Minuten war.

Es wurde versucht, die im Anfange der Reaktion auftretende Verstäubung durch 15 Minuten langes, sehr allmähliches Erhitzen bis zu 1200° C zu vermindern. Dann wurden 5 Minuten 1200° C festgehalten, dann 5 Minuten auf 1300° C, 5 Minuten auf 1400° C und schließlich 5 Minuten auf 1500° C erhitzt. Die Verstäubung ließ sich aber auch auf diese Weise nicht beseitigen. Bei etwa 1100° C war sie hier annähernd ebenso lebhaft wie bei momentaner Einstellung auf die gewünschte Reaktionstemperatur (Tabelle 7).

Die Tabellen (Spalten I) zeigen deutlich, wie die Menge des absorbierten Stickstoffes mit steigender Temperatur und Zeit zunimmt. In Versuch Nr. 18 bei 1600° C und 15 Minuten ist die absorbierte Menge Stickstoff im Reaktionsprodukt 6,45 %. Das günstigste Verhältnis zwischen vorhandenem Totalbarium und absorbiertem Stickstoff liegt bei 1600° C 30 und 60 Minuten (ausgenommen div. mit * bezeichneten Vorversuche). Die Menge des im Reaktionsprodukt vorhandenen Totalbariums wird bei steigender Temperatur und Zeit in den meisten Fällen kleiner, die Verstäubung, Verflüchtigung und das Herausschmelzen wird also größer.

Die Kurven zeigen, daß die Ausbeute an Bariumcyanid bis zu einem Maximum steigt, und zwar nach 15 und 30 Minuten bei 1500° C und nach 60 Minuten bei 1300° C, bei denen die Ausbeuten hieran 62,4 (Nr. 17), 63,7 (Nr. 23) bzw. 64,6 (Nr. 27) sind. Stets ist unter „Ausbeute" die an Cyanid usw., bezogen auf den gesamten Ba-Gehalt im Reaktionsprodukt, verstanden.

Schon die Badische Anilin- und Sodafabrik und Ewan und Napier haben darauf hingewiesen, daß Bariumcyanid beim Erhitzen in Cyanamid übergeht. Ohne uns näher auf den Reaktionsmechanismus einzulassen, der eines besonderen Studiums bedarf — bei niederer Temperatur geht (Badische Anilin- und Sodafabrik) Bariumcyanamid in Dampf von leicht Ruß abspaltenden Kohlenwasserstoffen in Cyanid über[40] —, darf man, darauf deuten alle Ergebnisse, vorerst annehmen, daß das primäre Reaktionsprodukt das über Bariumcarbid (siehe weiter unten) gebildete Cyanid ist, das bei hoher Temperatur relativ langsam in das dabei beständigere Cyanamid übergeht[41]. Beim Calciumcarbid geschieht, wenn diese Annahme auch für die übrigen Carbide der Erdalkalimetalle erlaubt ist, derselbe Uebergang offenbar mit außerordentlicher Geschwindigkeit, wie man aus den Untersuchungen von G. Bredig, W. Fraenkel und E. Wilke[42] folgern könnte.

In jedem Falle schießt bei den von uns eingehaltenen Temperaturen, Reaktionszeiten u. a. Bedingungen der Betrag der Cyanidbildung wegen ihrer der Cyanamidbildung gegenüber überaus viel größeren Reaktionsgeschwindigkeit über denjenigen hinaus, der sich offenbar erst nach langem Erhitzen für das Gleichgewicht $Ba(CN)_2 \rightleftarrows BaCN_2 + C$ schließlich einstellt. Daher wird von uns überall mehr Cyanid als Cyanamid gefunden. Wenn die Kurven von etwa 1350° an bei jetzt rasch steigender Cyanamidkonzentration eine gleichbleibende Cyanidmenge anzeigen, so ist dies 1. darauf zurückzuführen, daß mit der verringerten BaO- bzw. BaC_2-Konzentration die Bildungsgeschwindigkeit natürlich überhaupt sinkt, und 2. darauf, daß mit steigender Temperatur die Umwandlungsgeschwindigkeit des Cyanides im Cyanamid neben der primären Bildung des letzteren steigt. Das wird besonders deutlich bei 1600° und der längsten von uns verwandten Reaktionszeit, wo die Cyanidkurven abwärts biegen.

Aus den Kurven ist zu ersehen, daß die Ausbeuten an Bariumstickstoffverbindungen bei 1500 und 1600° C bei 15, 30 und 60 Minuten beinahe identisch sind. Der größte Umsatz wurde bei 1600° C und 30 Minuten erreicht, wo die Ausbeute 95,3 % (Nr. 24) betrug.

Bei den Analysen wurde beobachtet, daß die bei den niedrigsten Temperaturen (1100—1300° C) und kürzesten Reaktionszeiten (15 und 30 Minuten) hergestellten Reaktionsprodukte mit Wasser aufbrausten und Acetylen entwickelten. Bei höherer Temperatur und längeren Reaktionszeiten war dies nicht, höchstens andeutungsweise der Fall. Das primäre Reaktionsprodukt ist also offenbar in allen Fällen Bariumcarbid, was jetzt hiermit nachgewiesen, bisher (siehe Literatur) bestritten oder nur vermutet worden ist. Genauer wäre zu sagen: Beim Erhitzen durch 5, 10 und 15 Minuten auf 1500° C waren die Pastillen nach 5 Minuten lose und bläulich und brausten stark mit Wasser, nach 10 Minuten waren sie fester, nur noch ein wenig bläulich und entwickelten noch deutlich Acetylen, während sie nach 15 Minuten und nach längerer Zeit fest und schwarz waren und nur noch wenig Acetylen ergaben.

Weshalb Ewan und Napier (siehe S. 134) und noch dazu, nachdem Caro die Carbidbildung bereits als primäre Reaktion betrachtet hatte, sie leugneten, ist durchaus unverständlich, und dies um so mehr, als sie selbst (l. c. S 472) bei etwa 1200° C nach $BaO + 3\,C \rightarrow BaC_2 + CO$ unter kontinuierlichem Abpumpen des CO 15,9 % des vorhandenen Bariums als Carbid ganz bequem gewinnen konnten (siehe hierzu auch W. Moldenhauer, a. a. O.).

Holzkohle und Bariumcarbonat als Reaktionsgemisch. Die Holzkohle wurde fein gepulvert, mit verdünnter Salzsäure längere Zeit ausgekocht und mit destilliertem Wasser gut gewaschen, um die meisten Verunreinigungen,

Tabelle 8—10.

Ausgangsmaterial: 1 Gew.-T. Holzkohle, 2 Gew.-T. $BaCO_3$.

8. Reaktionszeit 15 Minuten.

Versuch Nr.	Temperatur °C	I Prozent im Reaktionsprodukt $Ba(CN)_2$	I $BaCN_2$	I Ba	I N	II Prozent N im Reaktionsprodukt als $Ba(CN)_2$	II $BaCN_2$	III Prozent Ba im Reaktionsprodukt als $Ba(CN)_2$	III $BaCN_2$	III N-Verb.
35	1100	3.0	—	59,0	0,45	100,0	—	3.7	—	3.7
36	1200	19,2	Spur	64,0	2,84	100,0	Spur	21,7	Spur	21,7
37	1300	33.4	3,2	63,0	5.45	91,0	9,0	38,5	3.9	42,4
38	1400	42,0	7.4	61,4	7.39	84,3	15.7	49,8	9,3	59,1
39	1500	42,7	17.3	59,5	9,04	70,0	30,0	52,1	22,5	74.6
40	1600	40,5	22,7	57,2	9,59	62,7	37.3	51.3	30,6	81,9
9. Reaktionszeit 30 Minuten.										
41	1100	13,9	Spur	63,0	2,08	100,0	Spur	15,9	Spur	15,9
42	1200	37,0	3,4	64,0	6,02	91,0	9,0	42,0	4,2	46,2
43	1300	45,7	8,4	61,0	8,10	83,8	16,2	54,5	10,7	65,2
44	1400	45,5	12,3	59,6	8,68	77,8	22,2	55,4	15,2	70,6
45	1500	44,0	18,1	57,8	9.38	69,7	30,3	55,0	24,3	79.3
46	1600	40,8	27,9	55,0	10,45	57,8	42,2	54,0	39,2	93,2
10. Reaktionszeit 60 Minuten.										
47	1100	35,4	4,2	65,0	5.91	89,0	11,0	39,4	5,0	44,4
48	1200	43,6	6,9	62,0	7.54	85,5	14,5	51,2	8,6	59,8
49	1300	47,0	10,7	60,0	8,66	80,5	19,5	56,8	13,8	70,6
50	1400	45,5	15,6	59,0	9,21	73,2	26,8	56,0	20,7	76.7
51	1500	44,2	20,8	56,0	9,83	66,5	33,5	57,0	28,8	85,8
52	1600	36,4	23,0	49,8	9,04	59,8	40,2	53,0	36,0	89,0

Fig. 53. Versuche mit Holzkohle.

vor allem die Pottasche, zu beseitigen. Dann wurde bei 100° C getrocknet. 1 Gew.-T. dieser Holzkohle wurde mit 2 Gew.-T. gepulvertem Bariumcarbonat innig gemischt und wie früher zu Pastillen gepreßt und erhitzt. Auch hier war die Kohlenoxydentwicklung und die Nebelbildung im Anfang der Erhitzung sehr lebhaft. Die Kohlerohre blieben hier nach jedem Versuch unversehrt und konnten mehrmals gebraucht werden. Die Temperaturen konnten eben deswegen während der Reaktionszeit hier aufs bequemste konstant gehalten werden. Die Pastillen zeigten sich auch hier gut erhalten und locker, nicht so fest wie bei Graphit. Auch bei Holzkohle

wurde beobachtet, daß das Reaktionsprodukt bei niedrigen Temperaturen 1100—1300° C und kürzeren Zeiten 15 und 30 Minuten mit Wasser unter Acetylenentwicklung stark brauste.

Die Analysenergebnisse sind in den Tabellen 8, 9 und 10 und in der Fig. 53 vermerkt. Die Zahlen in den Spalten I, II und III bedeuten dasselbe wie bei Graphit. Aus den Tabellen 8—10 ersieht man, daß die Reaktionsfähigkeit der Holzkohle nicht ganz so groß wie die des Graphits ist. (Vgl. hierzu W. Fraenkel und J. Silbermann. Z. f. Elektroch. **23**, 107; **20**, 371.) Die Verstäubung ist hier nicht so groß. Der Stickstoffgehalt im Reaktionsprodukt ist deshalb größer (Maximum bei 1600° C und 30 Minuten = 10,45 % N [Versuch Nr. 46]). Das günstigste Verhältnis zwischen total vorhandenem Barium und Stickstoff liegt wie bei Graphit bei 1600° C und 30 Minuten (Nr. 46) und 60 Minuten (Nr. 52) und ist für beide Zeiten ungefähr das gleiche. Die größte erreichte Ausbeute an Stickstoffverbindungen ist 93,2 % (Nr. 46) bei 1600° C, 30 Minuten (bei Graphit war unter gleichen Bedingungen die Maximalausbeute 95,3 % [Nr. 24]). Wie bei Graphit ist hier zu bemerken, daß die Cyanidbildung bei den Temperaturen 1400 und 1500° C bis zu einem Maximum steigt, nämlich bis 52,1 % Bariumcyanid bei 1500° C nach 15 Minuten (Nr. 39), 55,4 % Bariumcyanid bei 1400° C 30 Minuten (Nr. 44) und 57,0 % Bariumcyanid bei 1500°, 60 Minuten (Nr. 51), bei 1600° C geht der Bariumcyanidgehalt ein wenig zurück. — Die Cyanamidbildung nimmt mit steigender Temperatur zu bis zu 39,0 % Bariumcyanamid bei 1600° C und 30 Minuten (Nr. 46). — Das Verhältnis zwischen Bariumcyanid und Bariumcyanamid verschiebt sich bei steigender Temperatur auch hier zugunsten des Cyanamids.

Tabelle 11—13.

Ausgangsmaterial: 1 Gew.-T. Koks (Aschegehalt 14,85 %) und 2 Gew.-T. $BaCO_3$.

11. Reaktionszeit 15 Minuten.

Versuch Nr.	Temperatur	I				II		III		
		Prozent im Reaktionsprodukt				Prozent N im Reaktionsprodukt als		Prozent Ba im Reaktionsprodukt als		
	°C	$Ba(CN)_2$	$BaCN_2$	Ba	N	$Ba(CN)_2$	$BaCN_2$	$Ba(CN)_2$	$BaCN_2$	N-Verb.
53	1100	0,7	—	35,4	0,1	100,0	—	1,4	—	1,4
54	1200	2,9	Spur	36,3	0,43	100,0	Spur	5,8	Spur	5,8
55	1300	11,3	3,1	38,5	2,16	77,5	22,5	21,6	6,3	27,9
56		12,3	5,2	42,8	2,64	69,0	31,0	20,8	9,5	30,3
	1400							19,65	7,1	26,8
57		11,4	2,7	44,5	2,12	80,0	20,0	18,5	4,7	23,2
58		16,5	7,9	40,0	3,69	66,3	33,7	30,0	15,2	45,2
	1500							31,0	13,7	44,7
59		19,1	6,9	43,3	3,91	72,2	27,8	32,0	12,3	44,3
60		28,3	7,1	48,5	5,30	79,0	21,0	42,3	11,3	53,6
	1600							44,1	9,7	53,8
61		29,6	4,9	46,5	5,15	85,0	15,0	46,0	8,1	54,1
12. Reaktionszeit 30 Minuten.										
62	1100	3,6	Spur	37,7	0,53	100,0	Spur	6,9	Spur	6,9
63	1200	8,6	1,7	33,0	1,54	82,5	17,5	19,0	4,1	23,1
64	1300	13,8	4,5	35,5	2,76	74,5	25,5	28,2	9,9	38,1
65		17,0	8,2	35,6	3,80	66,0	34,0	34,6	17,8	52,4
	1400							29,7	14,0	43,7
66		14,7	5,7	43,0	3,08	71,0	29,0	24,8	10,2	35,0
67		21,8	5,1	36,4	4,03	80,0	20,0	43,5	11,0	54,5
	1500							40,9	10,7	51,5
68		25,2	6,4	47,7	4,75	78,5	21,5	38,3	10,4	48,7
69		33,0	6,2	48,5	5,88	83,5	16,5	49,5	9,8	59,3
	1600							47,0	10,9	57,9
70		27,6	7,0	45,0	5,19	79,0	21,0	44,5	12,0	56,5
13. Reaktionszeit 60 Minuten.										
71	1100	8,0	1,6	38,6	1,43	82,5	17,5	15,0	3,3	18,3
72	1200	10,5	3,7	40,0	2,13	73,0	27,0	19,0	7,2	26,0
73	1300	14,2	5,3	35,5	2,94	71,5	28,5	29,2	11,5	40,7
74		15,5	6,3	32,0	3,29	69,7	30,3	35,4	15,2	50,6
	1400							32,1	14,1	46,2
75		17,5	7,4	44,2	3,77	69,0	31,0	28,8	13,0	41,8
76		20,8	5,5	39,4	3,94	78,0	22,0	38,4	10,8	49,2
	1500							38,9	10,2	49,1
77		25,0	5,7	46,0	4,60	80,5	19,5	39,4	9,6	49,0
78		24,4	6,1	35,0	4,56	79,0	21,0	50,5	13,5	64,0
	1600							40,7	10,3	51,0
79		17,0	3,7	40,5	3,1	81,5	18,5	31,0	7,1	38,1

Bei konstanter Temperatur und zunehmender Zeit wird die Summe der gebildeten Bariumstickstoffverbindungen in den meisten Fällen größer.

Entsprechend dem Gehalt der Holzkohle an flüchtigen Bestandteilen ist der Gehalt an Gesamtbarium im Reaktionsprodukt hier > bei den Versuchen mit Graphit.

Deutlich zu sehen ist, daß die Behauptung, Bariumcyanid sei merklich flüchtig, nur für die höchsten Temperaturen und längsten Reaktionszeiten zutreffen kann (Tabelle 1—7, Vergleich der Zahlen in den Kolumnen I 3 und III 3, Versuch 18, 23, 20). Die Autoren haben die Verstaubung der Oxyde, wobei Cyanid mitgerissen werden kann, öfters mit der angeblichen Verflüchtigung des Cyanids verwechselt. Die Annahme, daß ein noch vorhandener Gehalt an BaO die Verflüchtigung des Cyanides unter Komplexsalzbildung verbindere, ist ebenfalls unrichtig, wie z. B. aus Versuch 46 hervorgeht, in dem ja nur mehr 7 % vorhandenen Bariums aus BaO bestehen können.

Koks und Bariumcarbonat als Reaktionsgemisch. 1 Gew.-T. feingepulverter Koks mit 14,85 % Asche (hauptsächlich SiO_2) wurde mit 2 Gew.-T. reinem Bariumcarbonat innig gemengt, mit Wasser zu Pastillen gepreßt und wie früher erhitzt. Kohlenoxydentwicklung und Nebelbildung war wie früher anfänglich sehr lebhaft. Die Kohlerohre waren nach jedem Versuch unversehrt und konnten mehrmals verwandt werden. Die Temperatureinstellung war deshalb auch hier bequem. Die Pastillen waren nach dem Erhitzen locker und teilweise in Stücke zerfallen. Das Reaktionsprodukt bei niedrigen Temperaturen 1100—1300° C und kurzen Zeiten 15 und 30 Minuten ergab mit Wasser schwachere Acetylenentwicklung als bei Graphit und Holzkohle. Alle Versuche bei 1400, 1500 und 1600° C zeigten übereinstimmend bei steigender Temperatur abnehmende Cyanamidausbeute.

In den Kurven Fig. 54, Tabellen 11—13 sind hier die Mittelwerte der Analysen eingezeichnet. Die Ausbeute an Bariumstickstoffverbindungen ist viel kleiner als bei Holzkohle und Graphit. Die größte Ausbeute an Bariumcyanid ist 49,5 % (Nr. 69) und 50,5 % (Nr. 78) bei 1600° C, 30 bzw. 60 Minuten, an Bariumcyanamid 17,8 % (Nr. 65) bei 1400° und 30 Minuten. Die Cyanidbildung nimmt bei steigender Temperatur zu, die Cyanamidbildung geht oberhalb 1400° C wie gesagt zurück. Das Verhältnis zwischen Bariumcyanid und Bariumcyanamid verschiebt sich hier also mit steigender Temperatur bei unseren Bedingungen nicht zugunsten des Bariumcyanamids. Die Ursache dieser Erscheinung ist möglicherweise, daß das bei höheren Temperaturen rasch entstehende Bariumsilikat[48]) Barium bindet und vielleicht außerdem die Reaktion $BaC_2N_2 \rightarrow BaCN_2 + C$ vergiftet. Es wird später über solche durch die Gegenwart anderer Substanzen hervorgerufene Verzögerungen berichtet werden. Die hier nicht zu übersehenden Schwankungen der Ausbeuten bei ein und derselben Zeit und Temperatur sind ebenfalls auf die Verunreinigungen zurückzuführen. Wie ent-

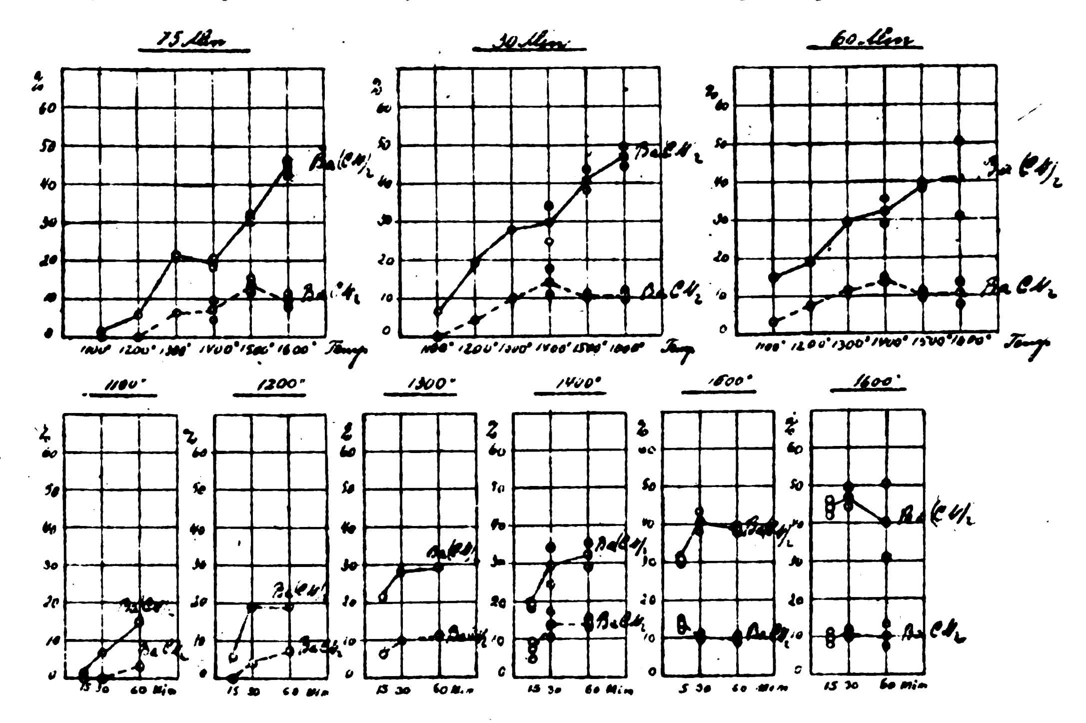


Fig. 54. Versuche mit Koks.

aschter Koks wirkt, bleibt noch zu untersuchen. — Die größte erreichte Ausbeute an Stickstoffverbindungen ist 64,0 % (Nr. 78) und liegt bei 1600° C und 60 Minuten. — Die Zahlen in Spalte III, nach denen auch die Kurven gezeichnet sind, geben wie bei Graphit und Kohle an, wie viel von dem im Reaktionsprodukt vorhandenen, in Salzsäure löslichen Barium sich mit Stickstoff zu Cyanid + Cyanamid umgesetzt hat.

Theoretische Menge Holzkohle und Bariumcarbonat als Reaktionsgemisch. Nach der die größere Menge Kohle erfordernden Gleichung der ausschließlichen Cyanidbildung

$$BaCO_3 + 4C + N_2 = Ba(CN)_2 + 3CO$$

verbraucht 1 Mol $BaCO_3$ stöchiometrisch 4 Atome C um in Bariumcyanid überzugehen. Wir hatten bisher mit der doppelten der theoretisch notwendigen Menge Kohle gearbeitet. Wir wollen jetzt sehen, wie und ob man mit der eben zureichenden Menge Holzkohle auskommt, indem wir der Einfachheit halber annehmen, daß Holzkohle nur aus Kohlenstoff besteht, was ja nicht zutrifft.

1 Gew.-T. aschefreier Holzkohle und 4 Gew.-T. Bariumcarbonat wurden wie vorher zu Pastillen gepreßt und erhitzt. Die Kohlerohre gingen dabei wie bei Graphit zu Bruch. Bariumcarbonat schmilzt in das Kohlerohr hinein und hindurch und zerfrißt es. Die Pastillen blieben bei diesen Versuchen sehr locker und schrumpften stärker als früher. Der Verlust an Bariumcarbonat durch Verstaubung und Herausschmelzen war hier relativ viel größer als früher. Die Einhaltung konstanter Temperatur machte naturgemäß mehr Mühe als früher. Es wurden Versuche bei 1400, 1500 und 1600° C gemacht. Bei 1600° C war das Kohlerohr jedesmal so zerstört, daß quantitative Analysen nicht vorgenommen werden konnten.

In Tabelle 14 u. 15 sind die Ergebnisse mit denen bei Anwendung der doppelten Menge Holzkohle zusammengestellt. Der Cyanidgehalt im Reaktionsprodukt ist meist ein wenig größer, der Cyanamidgehalt in allen Fällen fast nur halb so groß als bei der doppelten Menge Holzkohle. Das ist einfach so zu erklären, daß die rasche Cyanidbildung einen großen Teil der Kohle beansprucht, so daß für die Cyanamidbildung, soweit sie primär verläuft, nur wenig Kohle mehr zur Verfügung steht. Man könnte sogar aus dem Verhältnis Cyanid : Cyanamid bei Ueberschuß und Mangel an Kohle für die höheren Temperaturen annähernd zeigen, wieviel Cyanamid primär und wieviel sekundär bei Ueberschuß an Kohle entstanden war. — Hier sei, ohne im übrigen einen Zusammenhang mit dem Vorstehenden anzunehmen, auf eine Beobachtung von Ewan und Napier (a. a. O., S. 472) verwiesen: „Wir können keine Erklärung für die sonderbare Erscheinung geben, daß die Menge unzersetzten $BaCO_3$ unter sonst identischen Bedingungen (Temperatur maximal = 1151° C) mit dem Ueberschuß von Holzkohle in der Mischung steigt."

Daß die Ausbeute an N-Verbindungen im Reaktionsprodukt bezogen auf Ba hier überhaupt relativ klein ist, ist natürlich darauf zurückzuführen, daß Holzkohle nicht aus reiner Kohle besteht, die zum Umsatz des Gesamtbariums erforderliche C-Menge also trotz der Verstäubung der Bariumoxyde nicht ausreicht.

Versuche mit nichtbrikettiertem Reaktionsgemisch. Es war noch erforderlich, festzustellen, ob und wie die starke Pressung der Pastillen die Stickstoffausbeute beeinflußt. Das Reaktionsgemisch wurde deshalb jetzt als lockeres Pulver verwandt. — In die Mitte des Kohlerohres wurden zwischen zwei Wattepfropfen 5—6 g Substanz, bestehend aus 1 Gew.-T. Holzkohle und 2 Gew.-T. Bariumcarbonat eingebracht und bei 1300, 1400 und 1500° C je ½ Stunde erhitzt. Die anfängliche Kohlenoxydentwicklung und Nebelbildung war so stark wie sonst bei den Pastillen. Die Kohlerohre blieben bei allen Versuchen intakt. Die Analysenergebnisse sind in Tabelle 16 mit den Resultaten bei

Tabelle 14 u. 15.

14. Reaktionszeit 15 Minuten.

Versuch Nr.	Temperatur	Ausgangsmaterial		I						III		
				Prozent im Reaktionsprodukt				Prozent N im Reaktionsprodukt als		Prozent Ba im Reaktionsprodukt als		
	°C	Holzkohle Gew.-T.	$BaCO_3$ Gew.-T.	$Ba(CN)_2$	$BaCN_2$	Ba	N	$Ba(CN)_2$	$BaCN_2$	$Ba(CN)_2$	$BaCN_2$	N-Verb.
80	1400	1	4	40,8	4,8	71,5	6,80	89,0	11,0	41,3	5,2	46,5
38	1400	1	2	42,0	7,4	61,4	7,39	84,3	15,7	49,8	9,3	59,1
82	1500	1	4	49,0	10,0	67,5	8,83	82,0	18,0	52,7	11,5	64,2
39	1500	1	2	42,7	17,3	59,5	9,04	70,0	30,0	52,1	22,5	74,6
15. Reaktionszeit 30 Minuten												
83	1400	1	4	46,2	7,4	70,0	7,97	85,3	14,7	48,0	8,2	56,2
44	1400	1	2	45,5	12,3	59,6	8,68	77,8	22,2	55,4	15,2	70,6
84	1500	1	4	51,6	10,1	67,5	9,25	82,7	17,3	55,6	11,6	67,2
45	1500	1	2	44,0	18,1	57,8	9,38	69,7	30,3	55,0	24,3	79,3

Tabelle 16

Reaktionszeit 30 Minuten.

Versuch-Nr.	Temperatur °C	Form des Reaktion gemisches	I Prozent im Reaktionsprodukt: $Ba(CN)_2$	$BaCN_2$	Ba	N	II Prozent N im Reaktionsprodukt als $Ba(CN)_2$	$BaCN_2$	III Prozent Ba im Reaktionsprodukt $Ba(CN)_2$	$BaCN_2$	N Verb.
87	1300	Pulverform	31,2	7.6	63,0	5,82	79.4	20,6	35.9	9.4	45.3
43	1300	Pastillenform	45.7	8,4	61,0	8,10	83,8	16,2	54.5	10,7	65,2
88	1400	Pulverform	30,8	3,1	60,6	5,06	90.3	9.7	36,9	4.0	40,9
44	1400	Pastillenform	45.5	12,3	59,6	8,68	77,8	22,2	55.4	15,2	70,6
89	1500	Pulverform	29,9	7,1	58.4	5.11	78,2	21,8	33.4	9,4	42,8
45	1500	Pastillenform	44,0	18.1	57.8	9.38	69,7	30.3	55.0	24.3	79.3

Tabelle 17.

Versuch Nr	I Prozent im Reaktionsprodukt: $Ba(CN)_2$	$BaCN_2$	Ba	N	II Prozent N im Reaktionsprodukt als $Ba(CN)_2$	$BaCN_2$	III Prozent Ba im Reaktionsprodukt als $Ba(CN)_2$	$BaCN_2$	N-Verb.
90 . . .	16,5	3.5	65,0	3,0	82,0	18,0	18.5	4,1	22,6

demselben Reaktionsgemisch in Pastillenform bei gleichen Temperaturen und Zeiten in Vergleich gestellt. — Die Stickstoffabsorption, also die Ausbeute an Cyanid und Cyanamid, ist hier viel kleiner. Sie steigt hier auch nicht regelmäßig mit zunehmender Temperatur, wie dagegen bei den Pastillen. Der höchste Umsatz des im Reaktionsgemisch vorhandenen Bariums zu Stickstoffverbindungen ist hier 45,3 % und liegt bei 1300° C und 30 Minuten (Nr. 87), während bei derselben Temperatur und Zeit durch Erhitzen der Pastillen die Ausbeute 65,2 % (Nr. 43) beträgt Diese Erscheinung erklärt sich natürlich daraus, daß hier die Teilchen der Bestandteile im Reaktionsgemisch nicht so dicht nebeneinanderliegen wie im Brikett.

Herstellung von Bariumstickstoffverbindungen im Gebläsefeuer 500 g Pastillen, aus 1 Gew.-T. Holzkohle und 2 Gew.-T. Bariumcarbonat wurden in einen Graphittiegel gegeben, der Tiegeldeckel mit Schamottepulver und Wasserglas gedichtet und als Zuleitungsrohr für den Stickstoff ein Schamotterohr (Pyrometerschutzrohr) in den Tiegeldeckel eingekittet Die optische Temperaturmessung geschah durch eine dünne Glasscheibe hindurch über ein am anderen Rohrende aufgesetztes T-Stück. Kohlenoxyd und überschüssiger Stickstoff konnte durch ein kleines Loch im Tiegeldeckel entweichen. Der Tiegel wurde im Schmiedefeuer erhitzt. Nach einer halben Stunde waren 1300° C erreicht und diese Temperatur wurde 30 Minuten festgehalten. Nach der Abkühlung zeigte sich das Schamotterohr unten von der sauren Kohlenschlacke durchgefressen. Es ist also zweifellos ein Teil der BaN-Verbindungen durch Luftzutritt verbrannt. Ueber das Ergebnis siehe Tabelle 17.

Ueberdies ist anzunehmen, daß die Temperatur der Beschickung nicht allerwärts die an der Oberfläche gemessene war; besonders da, wo die kalte Gebläseluft den Tiegel traf, ist sie offenbar zu niedrig gewesen Eine Zerstörung der Tiegelwand durch verstäubte Bariumoxyde konnte bei der kurzen Versuchsdauer nicht beobachtet werden. Sie spielt bei Verwendung keramischen Materials („Graphittiegel" bestehen aus einem Ton-Graphitgemenge) in der Techni' bekanntlich eine entscheidende Rolle und läßt sich hier wie anderwärts (Modifikation des Serpek-Verfahrens durch Giulini) durch Auskleiden des Retorteninnern mit Magnesia und gut wärmeleitender Kohle begrenzen, was durch Einsetzen von Kohlerohren und Ueberziehen der Retortenwand mit Kohle aus bei hoher Temperatur zerfallenden Teerölen, Pech usw, unter Umständen sogar während der Stickstoffbindung selbst geschehen kann.

Einwirkung des Kohlenoxyds auf die Reaktion zwischen Holzkohle, Bariumcarbonat und Stickstoff. Wir haben nicht den Eindruck, als sei in der Frage des Gleichgewichtes im Verlaufe der Summenreaktion $BaO + 3C + N_2 \rightleftarrows BaC_2N_2 + CO$ (wir scheiden die Cyanamidbildung als eine zum Teil sekundäre Reaktion vorerst aus; vgl. S. 139) durch die Arbeiten von Ewan, Napier und Thorssell schon das letzte Wort gesprochen. Ohne daß es uns möglich gewesen wäre, in eine gründliche Untersuchung einzutreten, haben wir doch versucht, wenigstens die Frage zu beantworten, bei welcher kleinsten N_2-Konzentration im N_2-CO-Gemenge noch merkliche N_2-Mengen innerhalb ein und derselben beschränkten Zeit (30 Minuten) bei verschieden hohen Temperaturen aufgenommen werden.

Als Reaktionsgemisch wurden wiederum Pastillen aus 1 Gew.-T. Holzkohle und 2 Gew.-T. Bariumcarbonat verwandt. Die strömende Gas-

menge war stets in großem Ueberschuß. Die Reaktionsprodukte hatten bei tieferen Temperaturen (1100 und 1200° C) starken BaC_2-Gehalt. Tabelle 18 zeigt die Ergebnisse. Bei gleicher Temperatur fällt natürlich die aufgenommene Menge Stickstoff mit steigendem Kohlenoxydgehalt im Stickstoff. Sie nähert sich bei 45 Vol.-Proz. CO und 1100° C der Null.

Bei 1200° C wurde die kleinste Stickstoffaufnahme mit 66 Vol.-Proz. CO, bei 1600° C bei 93 Vol.-Proz. CO beobachtet. Bei 1300° C und 70 Vol.-Proz. CO ist die N_2-Bindung immer noch beträchtlich. Derjenige CO-Gehalt, bei dem die Stickstoffaufnahme für 1300, 1400 und 1500° C praktisch aufhört, muß also zwischen 70 und 93 Vol.-Proz. liegen. Die Fig. 55 gibt an Hand dieser Zahlen für steigende Temperaturen an, bei welchem CO-Gehalt im N_2 die Stickstoffabsorption durch das Reaktionsgemisch bei 30 Minuten Reaktionszeit praktisch ein Ende findet. Streng genommen wird man wegen der geringeren Reaktionsgeschwindigkeit bei den tieferen Temperaturen den unteren Ast der Kurve noch flacher, mehr nach links verschoben, sich denken müssen. Diese Feststellungen haben ein gewisses Interesse, da hier und da vorgeschlagen wurde, Generatorgas statt Stickstoff zu verwenden und da man andererseits einigermaßen zu übersehen wünscht, bis zu welchem Betrage man bei Anwendung von reinem N_2 diesen ausnutzen kann, wieviel davon im Ueberschuß man also verwenden muß. Vgl. hierzu Th. Thorssells (a. a. O., S. 240) Kurvenbild I, Einfluß eines N_2-Ueberschusses auf die Ausbeute bei 960° C und Einfluß des CO-Gehaltes auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

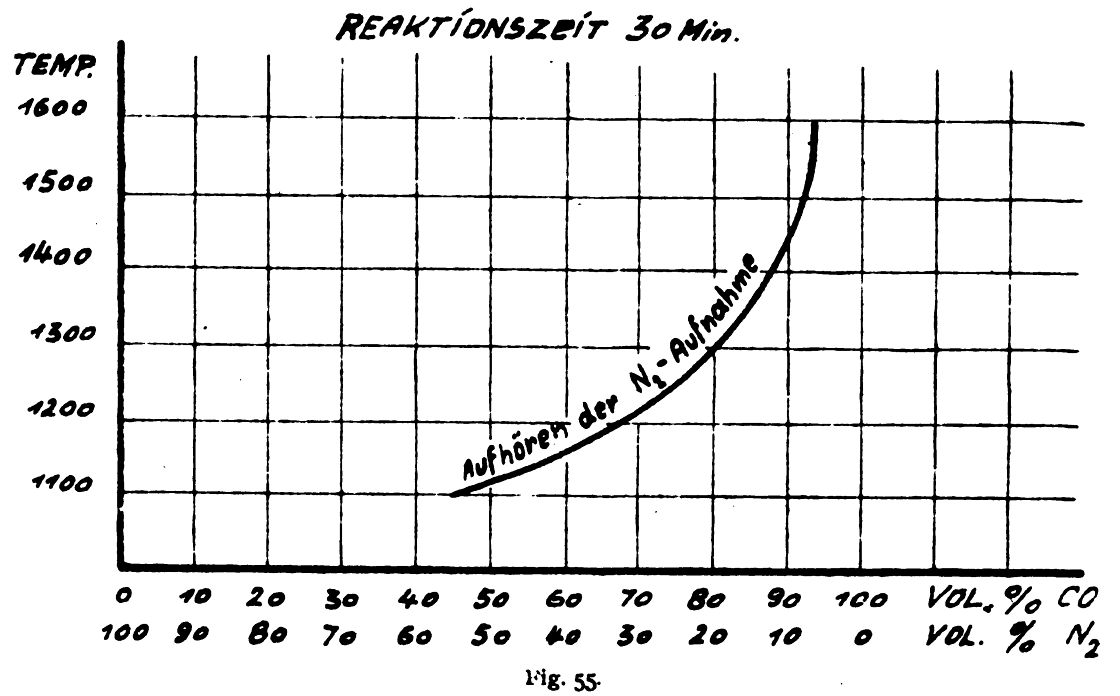


Fig. 55.

Tabelle 18.

Reaktionszeit 30 Minuten.

Versuch Nr.	Temperatur in Grad C	Gasgemisch		Stickstoff im Reaktionsprodukt
		Vol.-Proz. CO	Vol.-Proz. N	%
91	1100	9,5	90,5	1,85
92	1100	17,5	82,5	1,70
93	1100	28,0	72,0	1,55
95	1100	45,0	55,0	Spur
96	1200	45,0	55,0	1,66
97	1200	54,0	46,0	1,33
99	1200	66,0	34,0	0,44
100	1300	70,0	30,0	2,37
101	1600	93,0	7,0	Spur

Bariumcarbid aus Holzkohle und Bariumcarbonat. Wir haben schon davon gesprochen, daß Bariumcarbid nach aller Wahrscheinlichkeit stets das primäre Reaktionsprodukt ist und daß es in $BaCO_3$-C-Gemischen bei 30 minutlichem Erhitzen auf 1300° C noch faßbar ist. Wir haben die Bildung von BaC_2 nach $BaO + 3C = BaC_2 + CO$ in einer Wasserstoffatmosphäre zwischen 1100 und 1600° C untersucht. Zu dem Zweck wurden Pastillen aus 1 Gew.-T. Holzkohle und 2 Gew.-T. Bariumcarbonat verwandt.

Tabelle 19 und Fig. 56 zeigen die Ergebnisse.

In der Kurve sind die im Reaktionsprodukt vorhandenen, in Bariumcarbid umgesetzten Prozente Barium im Reaktionsprodukt eingezeichnet. Die Carbidbildung ist bis zu 1300° C klein und nimmt über 1300° C, etwa dem Schmelzpunkte des BaO-$BaCO_3$-Eutektikums, sehr stark zu. Bei

Tabelle 19.

Reaktionszeit 15 Minuten

Versuch Nr.	Temperatur °C	Prozent im Reaktionsprodukt BaC_2	Prozent im Reaktionsprodukt Ba	Prozent Ba im Reaktionsprodukt als BaC_2
102	1100	0,8	53.5	1,3
103	1200	1.5	50.7	2,6
104	1300	2,2	61,0	3.1
105	1400	17,4	66,0	22,5
106	1500	31,0	63,0	41,8
107	1600	54.5	69,0	67,2

1600° C sind nach 15 Minuten Reaktionszeit 67,2 % (Nr. 107) des vorhandenen Bariums in Bariumcarbid umgesetzt.

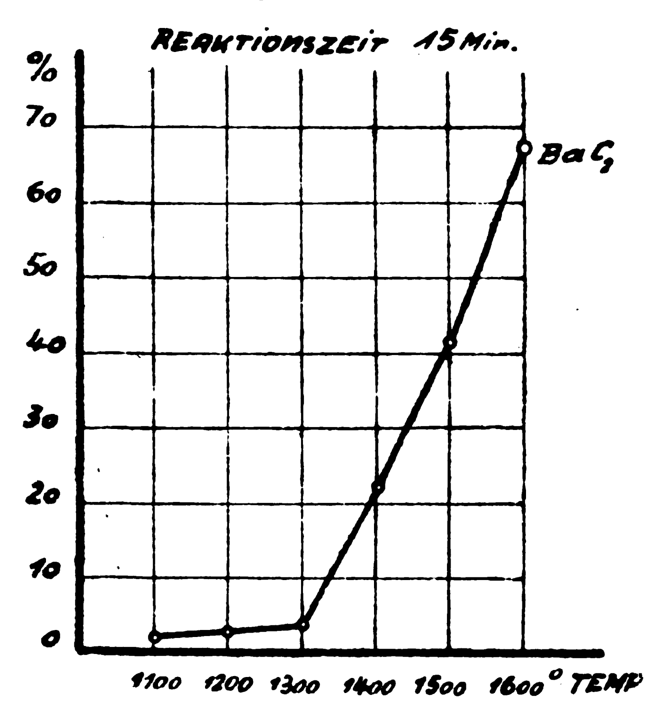


Fig. 56. Prozente Barium im Reaktionsprodukt als BaC_2.

Bindung von Stickstoff durch Bariumcarbid. Analog der Herstellung von Calciumcyanamid aus Calciumcarbid und Stickstoff sollte die Bindung von Stickstoff durch Bariumcarbid bei 950—1600° C untersucht werden. Zu dem Zwecke wurden zunächst Pastillen aus 1 Gew.-T. Holzkohle und 2 Gew.-T. Bariumcarbonat 15 Min. bei 1600° C im Wasserstoffstrom erhitzt und so ein Reaktionsprodukt mit etwa 55 % Bariumcarbid neben Bariumoxyd, Bariumcarbonat und Kohle erhalten. Nach dem Abkühlen und Verdrängen des Wasserstoffes durch Stickstoff wurde dieses ohne Rohrwechsel bei steigenden Temperaturen und 15 Minuten Reaktionszeit in überschüssigem Stickstoff erhitzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 20 und Fig. 57 eingetragen. Die in Spalte III der Tabelle 20 angeführten und in Fig 57 eingezeichneten Zahlen geben in Prozenten an, wie viel von dem im Reaktionsprodukt vorhandenen Barium sich in Bariumcyanid, Bariumcyanamid (und Stickstoffverbindungen überhaupt) umgesetzt hat.

Die Stickstoffabsorption ist schon bei 950° C merklich, bei welcher Temperatur 9,9 % von dem im Reaktionsprodukt vorhandenen Barium sich in Stickstoffverbindung umsetzen (Nr. 108). Moissan[44]) vermochte an reines, geschmolzenes Bariumcarbid bei 1200° C nur Spuren von Stickstoff zu binden. Unser Carbid ist, wohl verstanden, nicht geschmolzen.

Erlwein[45]) berichtet, daß in dem Versuchsbetrieb der Cyanidgesellschaft Berlin feingemahlenes, etwa 80 prozentiges Bariumcarbid im Durchschnitt bei 700—800° C 90 % des theoretisch möglichen Stickstoffs aufnahm und eine azotierte Masse mit rund 11 % Stickstoff lieferte. Nach unseren Versuchen ergab 55 prozentiges Bariumcarbid bei 1200° und 15 Minuten eine azotierte Masse mit 9,19 % Stickstoff, was 80,1 % der theoretisch möglichen Stickstoffaufnahme entspricht. Bei 1600° und 15 Minuten waren die Zahlen 9,54 bzw. 87,2 %.

Frank und Caro berichten, daß etwa 30 % des in Reaktion tretenden Bariumcarbids in Cyanid und der Rest in Bariumcyanamid umgewandelt wird, während bei uns bis zu 65 % des absorbierten Stickstoffs als Cyanid und etwa 35 % als Cyanamid vorhanden sind. Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, daß Frank und Caro geschmolzenes Bariumcarbid als Ausgangsmaterial und ganz andere Azotierungszeiten verwandten[46]). Vielleicht spielt auch eine Verunreinigung des geschmolzenen Bariumcarbids eine Rolle (siehe S. 150).

Die Cyanidbildung steigt bis zu einem Maximum schon bei 1200° C (59,0 % Bariumcyanid) (Nr. 111) und hält sich auf dieser Höhe beinahe konstant bis zur höchsten Reaktionstemperatur von 1600° C, bei welcher 57,2 % Bariumcyanid gefunden wurden (Nr. 115). Die Cyanamidbildung steigt bis zu einem Maximum bei 1500 und 1600° C (je 30 %, Nr. 114 u. 115). Die Stickstoffprozente im Reaktionsprodukt erreichen ein Maximum bei 1500—1600° C. Das Verhältnis zwischen Bariumcyanid und Bariumcyanamid verschiebt sich nicht ganz so stark zugunsten des Cyanamids bei steigender Temperatur, wie bei der direkten Azotierung von Bariumcarbonat-Holzkohlegemengen. Der größte Umsatz des Bariums zu Stickstoffverbindungen wurde bei 1600° C erreicht (87,2 %, Nr. 115). Vergleicht man diese Ergebnisse mit denen bei gleicher Temperatur, Reaktionszeit und direkter Azotierung von Bariumcarbonat-Kohle, so sieht man, daß die Azotierung mit Bariumcarbid bei den tieferen Temperaturen wesentlich stärker, dagegen bei 1600° C un-

Tabelle 20.

Ausgangsmaterial: 1 Gew.-T. Holzkohle, 2 Gew.-T. Bariumcarbonat, der zuerst 15 Minuten bei 1600° C im Wasserstoffstrom, dann bei den Temperaturen 950—1600° C im Stickstoffstrom geglüht wurde. Reaktionszeit 15 Minuten.

Versuch Nr	Temperatur	I				II		III		
		Prozent im Reaktionsprodukt				Prozent N im Reaktionsprodukt als		Prozent Ba im Reaktionsprodukt als		
	°C	$Ba(CN)_2$	$BaCN_2$	Ba	N	$Ba(CN)_2$	$BaCN_2$	$Ba(CN)_2$	$BaCN_2$	N-Verb.
108	950	5,3	3,0	62,0	1,26	63,0	37,0	6,2	3,7	9,9
109	1000	22,0	4,4	60,0	3,96	82,5	17,5	26,7	5,7	32,4
110	1100	36,2	16,3	62,0	7,90	67,5	32,5	42,3	20,3	62,6
111	1200	45,8	15,3	56,4	9,19	73,8	26,2	59,0	21,1	80,1
112	1300	45,4	16,6	59,0	9,34	72,0	28,0	55,8	21,8	77,6
113	1400	44,7	16,4	57,5	9,22	71,8	28,2	56,4	22,1	78,5
114	1500	42,2	21,4	55,5	9,63	65,0	35,0	55,2	30,0	85,2
115	1600	42,7	20,4	54,0	9,54	66,3	33,7	57,2	30,0	87,2

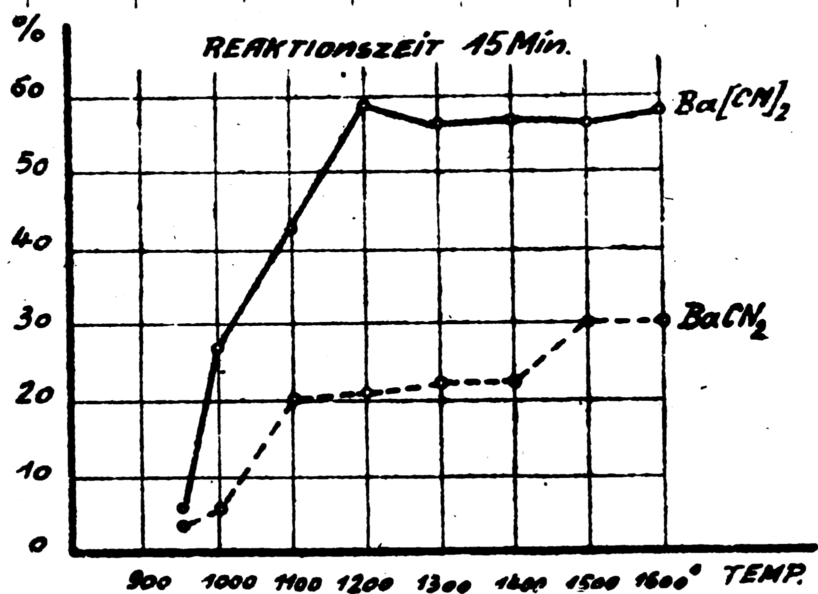


Fig. 57. Ausgangsmaterial mit etwa 55% BaC_2.

gefähr dieselbe wie mit dem Reaktionsgemisch ist: Bei 1600° C und 15 Minuten über Graphit 59,5% Bariumcyanid und 33,7% Bariumcyanamid (Nr. 18); über Holzkohle 51,3% Bariumcyanid und 30,6% Bariumcyanamid (Nr. 40), und über Bariumcarbid 57,2% Bariumcyanid und 30% Bariumcyanamid (Nr. 115). Vgl. hierzu [17]) im Literaturverzeichnis bei Erlwein.

Es ist klar, daß, soweit die N_2-Bindung die durch die Gegenwart des vorgebildeten BaC_2 begründete überschreitet, sie auf die bei den Höchsttemperaturen merklich nebenhergehende Neubildung von Carbid aus dem Reaktionsgemisch $BaO + 3C$ zurückgeführt werden kann. — Die Azotierung von Bariumcarbid ist jedenfalls, abgesehen vom geringeren N_2-Verbrauch, bei den höheren Temperaturen gewiß nicht vorteilhafter als die direkte Azotierung der Gemenge von Kohle und Bariumcarbonat.

Einfluß der „Katalysatoren". In der Literatur liegen mehrere Vorschläge für die Erleichterung der Reaktion durch Verwendung von Beimengungen vor. Chloride und Carbonate der Alkalien und Erdalkalien, vor allem Metalle, sollen beschleunigend wirken. Bei den Metallen ist die Meinung (Moldenhauer)[47]), daß sich, z. B. bei Gegenwart von Eisen, Kohlenstoff in diesem löst und so leichter zum Bariumoxyd gelangt, als ohne ein solches Vehikel. Was die Alkalimetalle anbelangt, so könnte man auch hier beim Barium den von W. Fraenkel und P. Askenasy[48]) studierten, sehr stark beschleunigenden Einfluß des Na auf die Reaktion $Al_2O_3 + 3C$ (auch Koks) $+ N_2 = 2AlN + 3CO$ annehmen, der vielleicht die intermediäre Reaktion $2Al_2O_3 + 3Na = 4Al + 3Na_2O$ vorangeht. Hier liegen aber die Dinge anders: Die Temperatur, bei der eine Beschleunigung Interesse hätte, liegt hier um 200° C tiefer, Sicherheit über den Verlauf der Reaktion $BaO + 2Na \rightleftarrows Na_2O + Ba$ fehlt, und wir wissen nicht, wie das gleichzeitig gebildete NaCN wirkt. Die bisherigen Beobachtungen sprechen nicht für einen deutlichen Einfluß der Alkalimetalle.

Die Aussagen darüber, ob Eisen beschleunigend wirkt oder nicht, widersprechen sich. Analytische Belege der Autoren fehlen.

Eisen. Wir haben 1 Gew.-T. reiner Holzkohle und 2 Gew.-T. Bariumcarbonat und ferrum hydr. red. (10% vom Bariumcarbonat) gemischt, zu Pastillen gepreßt und wie vorher in überschüssigem Stickstoff bei 1100—1600° C erhitzt. Reaktionszeiten: 15 und 30 Minuten. Die Ergebnisse sind in die Tabellen 21 u. 22, Fig. 58 u. 59. eingetragen. Die Kurven aus den Zahlen der Spalte III geben in Prozenten an, wie viel von dem im Reaktionsprodukt vorhandenen Barium sich in Cyanid und Cyanamid umgesetzt hat.

Tabelle 21 u. 22.

21. Reaktionszeit 15 Minuten.

Versuch Nr.	Temperatur °C	I Prozent im Reaktionsprodukt: $Ba(CN)_2$	$BaCN_2$	Ba	N	II Prozent N im Reaktionsprodukt als: $Ba(CN)_2$	$BaCN_2$	III Prozent Ba im Reaktionsprodukt als: $Ba(CN)_2$	$BaCN_2$	N-Verb.
116	1100	10,7	1,7	58,0	1,85	85,5	14,5	13,4	2,3	15,7
117	1200	22,3	2,4	58,0	3,68	89,7	11,3	27,9	3,2	31,1
118	1300	32,8	9,1	57,0	6,31	77,0	23,0	41,8	12,3	54,1
119	1400	35,9	15,7	55,7	7,80	68,0	32,0	46,7	21,9	68,6
120	1500	31,8	20,4	53,5	7,95	59,5	40,5	43,0	29,6	72,6
121	1600	31,3	29,0	50,7	9,21	50,3	49,7	44,7	44,3	89,0
				22. Reaktionszeit 30 Minuten.						
124	1200	29,0	7,6	58,0	5,49	78,5	21,5	36,2	10,1	46,3
125	1300	32,3	12,4	57,8	7,03	68,0	32,0	40,5	19,0	59,5
126	1400	31,5	16,2	57,5	7,23	64,5	35,5	39,7	21,9	61,6
127	1500	30,7	20,9	52,2	7,85	58,0	42,0	42,8	31,0	73,8
128	1500	36,6	16,6	57,0	8,05	67,3	32,7	46,5	22,6	69,1
129	1600	27,0	20,4	51,9	7,22	55,5	44,5	37,8	30,5	68,3
130	1600	31,6	21,3	52,0	8,05	58,0	42,0	44,0	31,8	75,8

15 Minuten.

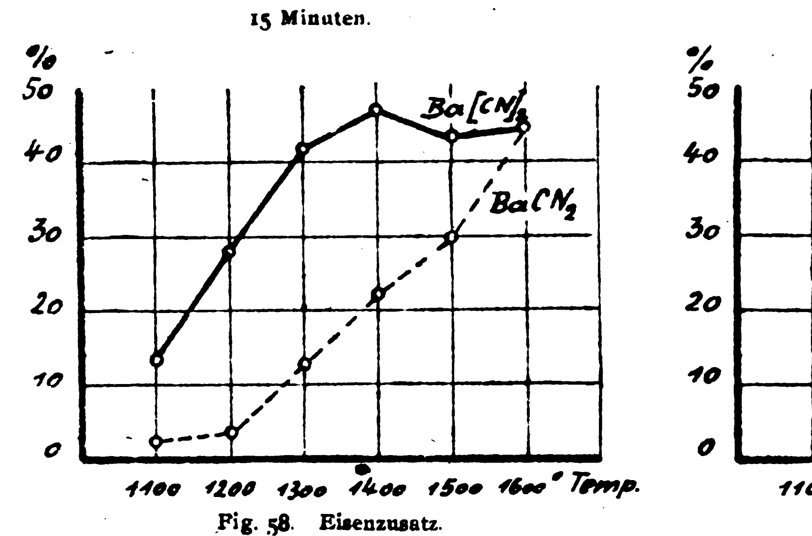


Fig. 58. Eisenzusatz.

30 Minuten.

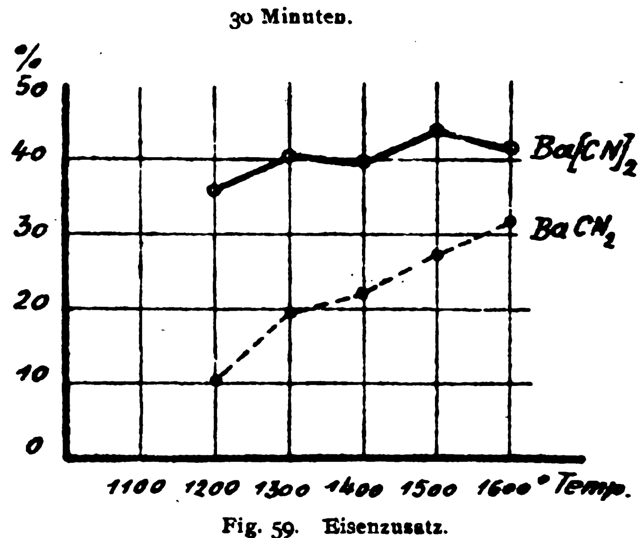


Fig. 59. Eisenzusatz.

Tabelle 23 u. 24.

23. Reaktionszeit 15 Minuten.

Versuch Nr.	Temperatur °C	I Prozent im Reaktionsprodukt: $Ba(CN)_2$	$BaCN_2$	Ba	N	II Prozent N im Reaktionsprodukt als: $Ba(CN)_2$	$BaCN_2$	III Prozent Ba im Reaktionsprodukt als: $Ba(CN)_2$	$BaCN_2$	N-Verb.
131	1100	0,9	0	49,5	0,14	100	0	1,3	0	1,3
132	1200	8,4	0	44,5	1,25	100	0	13,7	0	13,7
133	1300	8,0	1,6	46,7	1,43	82,6	17,4	12,5	2,7	15,2
134	1400	19,5	3,9	48,1	3,51	82,5	17,5	29,4	6,3	35,7
135	1500	25,2	9,2	49,5	5,18	72,0	28,0	37,4	14,4	51,8
136	1600	22,5	11,5	48,7	5,15	64,7	33,3	33,5	18,3	51,8
				24. Reaktionszeit 30 Minuten.						
137	1100	4,2	0	46,8	0,62	100	0	6,5	0	6,5
138	1200	10,0	Spur	46,7	1,48	100	Spur	15,5	Spur	15,5
139	1300	20,6	5,0	48,4	3,85	79,3	20,7	30,9	8,0	38,9
140	1400	19,3	4,1	46,2	3,52	81,3	18,7	30,4	6,9	37,3
141	1500	18,0	9,0	44,2	4,09	65,3	34,7	29,5	15,8	45,3
142	1600	21,0	11,4	47,0	4,91	63,3	36,7	32,4	18,8	51,2

Bei 1100° C und 30 Minuten waren die Pastillen ganz zu einer harten Masse zusammengeschmolzen. Die Ergebnisse sind unregelmäßig und nicht mehr gut reproduzierbar, ganz im Gegensatz zu der guten Reproduzierbarkeit mit dem reinen Gemisch. Von einer deutlichen günstigen Beeinflussung des Reaktionsverlaufes durch Eisen kann nicht gesprochen werden, im Gegensatz zur N_2-Bindung durch Soda-Kohlegemenge, wo das Eisen von erheblichem Einfluß ist.

Aluminium. Man kann sich vorstellen, daß AlN als Ueberträger wirkt oder daß Barium als Bariumaluminat leichter denn als Bariumoxyd reagiert. Wie gewöhnlich, im Gebiete der Reaktionen bei hoher Temperatur erweisen sich auch hier solche Annahmen als irrig.

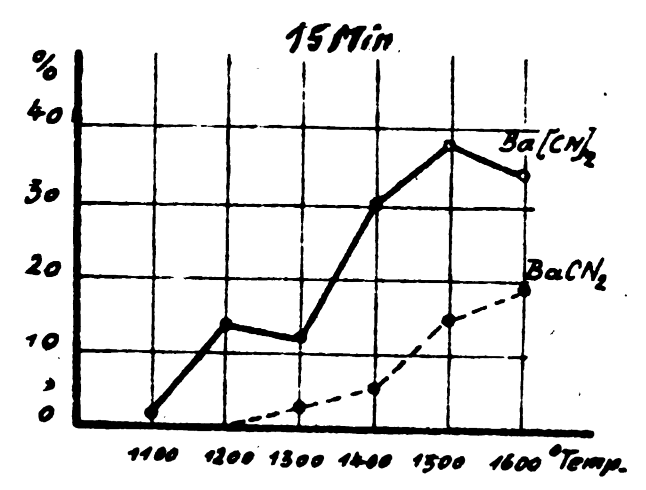


Fig. 60. Tonerdezusatz

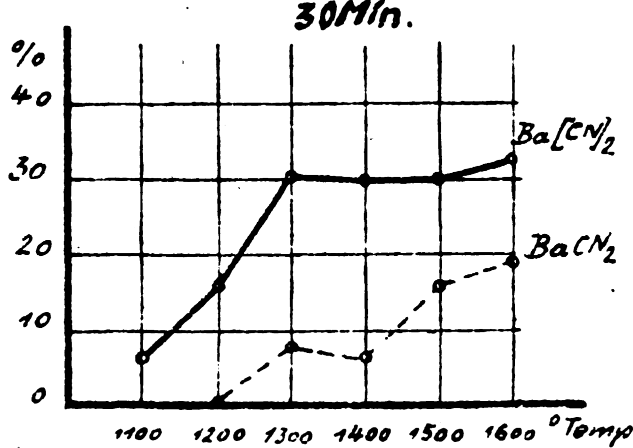


Fig. 61 Tonerdezusatz

1 Gew.-T. Holzkohle, 2 Gew.-T. Bariumcarbonat und 10% vom Kohlebariumgemisch an reiner Tonerde 15 und 30 Minuten zwischen 1100 und 1600° C. Tabelle 23 u. 24, Fig. 60 u. 61 nach Spalte III der Tabellen.

Die N_2-Aufnahme ist also hier viel schlechter, als ohne Gegenwart von Tonerde. Thorssell hat, ohne Belege beizubringen, dasselbe ausgesagt. Auch das D.R.P. 321662 der Aktiebolaget Kväfveindustrie bestätigt es.

Analysenmethoden. Etwa 2 g des feingepulverten Reaktionsproduktes wurden genau abgewogen und in einen 500-ccm-Meßkolben, der etwa zur Hälfte mit destilliertem Wasser von 40° C gefüllt war, eingebracht. Nach halbstündigem kräftigen Schütteln (Schüttelmaschine) wurde der Kolben bei Zimmertemperatur bis zur Marke mit Wasser gefüllt.

Cyanidbestimmung. In 100 ccm dieser Lösung wurde nach Walter Feld[49]) Bariumcyanid bestimmt. Die Methode beruht darauf, daß das Cyanid mit Magnesiumchlorid nach $MgCl_2 + Ba(CN)_2 + 2H_2O = Mg(OH)_2 + BaCl_2 + 2HCN$ Blausäure abgibt. Letztere, im Vakuum abdestilliert, in Alkalilauge aufgefangen und unter Zusatz von Jodkalium mit 0,1 n. Silbernitratlösung titriert.

Cyanamidbestimmung. 100 ccm derselben Lösung wurden filtriert und ein Ueberschuß von ammoniakalischer Silbernitratlösung zugegeben. Dadurch wird Silbercyanamid ausgefällt, während Cyanid in Lösung bleibt. Der Niederschlag wurde mit verdünnter ammoniakalischer Silbetnitratlösung, in der er praktisch ganz unlöslich ist, ausgewaschen, bis das Filtrat auf Zusatz von Salpetersäure keine Trübung mehr gab und die Waschflüssigkeit völlig abgetropft war, dann mit destilliertem Wasser gut ausgewaschen, bis das Filtrat sich auch mit Salzsäure nicht mehr trübte. Filter und Niederschlag wurden dann nach Kjeldahl[50]) mittels konzentrierter Schwefelsäure verbraunt und die entstandenen Ammoniumverbindungen wie üblich maßanalytisch bestimmt. — Langes Trocknen des Niederschlages im evakuierten Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure, das nach Berkold-Kühling[51]) u. a. erforderlich sein soll, erwies sich wiederholt als zwecklos. Das Filtrat zeigte nämlich nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser nicht einmal mehr Spuren von Ammoniak, und daß der Niederschlag für die Behandlung mit Schwefelsäure nicht ganz wasserfrei zu sein braucht, hat Dinslage[52]) gezeigt. Er schlägt vor, Schwefelsäure 1:2 anzuwenden, da sonst Stickstoffverluste eintreten. Wiederholt haben wir uns davon überzeugt, daß das nicht erforderlich oder zweckmäßig ist. Es kondensiert sich leicht Wasser im Kolbenhals, Wassertröpfchen fallen in die Säure, kleine Explosionen treten auf, die Kolben platzen. Zugabe von Phenolschwefelsäure, Natriumthiosulfat und Quecksilber, wie von Kjeldahl-Foerster vorgeschlagen, ist hier ebenfalls überflüssig. Mit reiner konzentrierter Schwefelsäure war die Lösung nach fünf- bis sechsstündigem Erhitzen völlig wasserklar.

Bariumbestimmung. Etwa 0,5 g des feinpulverisierten Reaktionsproduktes wurden genau abgewogen und in verdünnter Salzsäure einige Minuten gekocht, um alles Barium (Cyanid, Cyanamid, Oxyd und Carbonat) zu lösen. Die Lösung wurde abfiltriert und das Barium als Bariumsulfat gefällt.

Die Bariumcarbidbestimmung geschah gasvolumetrisch nach Lunge und Rittner[53]) bei der Kohlensäurebestimmung. Eine abgewogene Menge des feingepulverten Reaktionsproduktes wurde mit wenigen Tropfen an Acetylen gesättigter Kochsalzlösung in einem Zersetzungskölbchen übergossen und das Acetylen in einer Buntebürette über Quecksilber aufgefangen. Bei der Berechnung wurde selbstverständlich die Tension der Kochsalzlösung usw. berücksichtigt.

Die Bestimmung des Kohlenoxyds im Reaktionsgas wurde in einer Buntebürette durch Absorption in Kupferchlorür vorgenommen, nachdem vorher, wie

üblich, eventuell anwesendes Kohlendioxyd und Sauerstoff entfernt worden war. Der Gasrest wurde als reiner Stickstoff betrachtet.

Bestimmung des Cyanids neben Carbid. In den Fällen, wo im Reaktionsprodukt viel Carbid neben Cyanid vorhanden war, läßt sich die in Alkalilauge absorbierte Blausäure mit Silbernitratlösung schwer titrieren, da nebenher schwarzes Acetylensilber ausfällt, das die Beobachtung des Umschlagpunktes schwierig machte. Wir gelangten schließlich wie folgt zum Ziele: Die alkalische Lösung wurde mit ammoniakalischer Silbernitratlösung im Ueberschuß versetzt, das abgeschiedene Acetylensilber abfiltriert, das Filtrat in den gereinigten Destillationskolben zurückgegossen, durch den Tropftrichter mit verdünnter Salzsäure bis zur Neutralisation des überschüssigen Ammoniaks und der Alkalilauge versetzt dann Magnesiumchlorid zugegeben und wie vorher die Blausäure übergetrieben und in Natronlauge aufgefangen. Die Genauigkeit dieser Methode wurde durch mehrere Parallelanalysen festgestellt. Die Ergebnisse stimmten genau überein. Auch wurde die Genauigkeit der Methode bei reinem Kaliumcyanid wie folgt untersucht: 1. 100 ccm einer Kaliumcyanidlösung verbrauchten, mit Alkalilauge versetzt 20 ccm 0,1 n. Silbernitratlösung, bis Trübung auftrat 2. 100 ccm derselben Kaliumcyanidlösung wurden mit Magnesiumchlorid nach Walter Feld destilliert, die Blausäure in Natronlauge aufgefangen und mit 0,1 n. Silbernitrat titriert. Der Verbrauch war genau 20 ccm 0,1 n. Silbernitrat. 3. Diese titrierte alkalische Lösung wurde mit ammoniakalischer Silbernitratlösung versetzt und von neuem mit Magnesiumchlorid destilliert, nachdem der Ueberschuß an Ammoniak und Natronlauge mit Salzsäure neutralisiert worden war. Die in Natronlauge aufgefangene Blausäure verbrauchte wieder genau 20 ccm 0,1 n. Silbernitratlösung bis zum Auftreten der ersten Trübung. 4. Die nach 3 titrierte alkalische Lösung wurde wiederum mit ammoniakalischer Silbernitratlösung versetzt und mit einem Ueberschuß von Salzsäure ohne Magnesiumchlorid destilliert. Die in Natronlauge aufgefangene Blausäure verbrauchte nochmals genau 20 ccm 0,1 n. Silbernitratlösung.

Die von Berkold-Kühling[54]) vorgeschlagene Methode, um Cyanid neben Carbid zu bestimmen, nämlich das Filtrat nach dem Abfiltrieren des Acetylensilbers mit Salpetersäure zu versetzen, das ausgeschiedene Cyansilber im Goochtiegel zu sammeln, mit Wasser auszuwaschen, zu trocknen und zu wägen, nimmt sehr viel Zeit in Anspruch, während die von uns angewandte zweite Destillation in höchstens $^3/_4$ Stunden beendet ist.

Zusammenfassung.

1. Die bei Temperaturen bis 1600° C studierte Stickstoffbindung durch hochgepreßte Gemenge aus Bariumcarbonat und reiner Holzkohle oder Graphit ohne Bindemittel verläuft schon bei 1400° mit praktisch brauchbarer Geschwindigkeit. In 15 Minuten werden etwa 60 % des vorhandenen Bariums als Cyanid-Cyanamidgemisch in überschüssigem Stickstoff gebunden.

2. Die primäre Reaktion ist im Einklang mit Caro und im Gegensatz zu den Aussagen von Ewan und Napier aller Wahrscheinlichkeit nach die Bildung von Bariumcarbid[55]). Daraus bildet sich bei unseren Bedingungen zuerst stets viel Cyanid, das, wie die gleichen Autoren schon zeigten, sekundär in Cyanamid übergeht. Die Bildung von Cyanid erreicht schon bei niederer Temperatur (1300—1400°) in 15—30 Minuten (bis 65 %) ein Maximum, das auch bei 1600° nicht überschritten wird. Die Bildung von Cyanamid nimmt mit steigender Temperatur rasch zu. Zu der auch von Thorssell unterstützten Annahme von Ewan und Napier, es bilde sich zuerst ein basisches Cyanid, liegt keinerlei Veranlassung vor. Auch von einer merklichen Flüchtigkeit des BaC_2N_2 bei den tieferen Temperaturen ist keine Rede.

3. Die Stickstoffbindung verläuft unter den von uns gewählten Bedingungen reproduzierbar[56]) und am besten bei größerem Ueberschuß an Kohle. Bei Kohlemangel bleibt relativ nicht die Cyanid-, wohl aber die Cyanamidbildung zurück.

4. Die angewandte Hochdruckpressung der Briketts erleichtert die Reaktion sehr wesentlich. Loses Gemenge reagiert viel langsamer.

5. Verunreinigungen der Kohle, SiO_2 oder Al_2O_3 hemmen den Reaktionsverlauf. Eisen wirkt entgegen der Literatur nicht förderlich und stört die Reproduzierbarkeit.

6. Die äußerst zulässigen Grenzen des CO-Gehaltes im Stickstoff wurden abgesucht.

7. BaO und C ergibt etwa die gleiche N_2-Aufnahme wie aus BaO und C bei relativ niederer Temperatur erzeugtes, nicht geschmolzenes 55 prozentiges Carbid. Auch das Verhältnis $BaC_2N_2 : BaCN_2$ ist in beiden Fällen etwa dasselbe.

Ein uns von Geheimrat Caro freundlichst überlassenes Präparat, das im Laboratorium aus geschmolzenem Bariumcarbid hergestellt war, zeigte höheren Cyanamid- (30,2 %) als Cyanidgehalt (24,5 %) (siehe S. 146).

Herrn Professor Georg Bredig sei auch hier für die Bereitwilligkeit gedankt, mit der er uns die Einrichtungen seines Institutes für physikalische und Elektrochemie vor Fertigstellung derjenigen in unserem Chemisch-Technischen Institute zur Verfügung stellte.

Die Untersuchungen wurden aus der Henry-Goldmann (New York)-Stiftung des Chemisch-Technischen Instituts unterstützt.

Karlsruhe (Baden), Chemisch-Technisches Institut der Technischen Hochschule, 31. Juli 1921.

---

1) Compt. rend 50, 1100 (1860); Wagners Jahrb. 1860, 197, 213; 1861, 199; Jahrb. f prakt. Chemie 81, 192 (1860); Liebig-Kopp. Jahresber. 1860, 224; Dingl. Polyt. Journ 157, 73, 316 (1860); Engl Pat. 1027 (24. 4. 1860); 1171 (11. 5. 1860), 408 (19. 2. 1861). — 2) Engl. Pat. 4526 (8. 11. 1878); 24856 (27. 12. 1893), Franz. Pat. 126925 (1878); Chem. Ind. 1895, 290. — 3) Engl. Pat 3621 (13. 9. 1878); Chem. Ztg. 1879, 549; Wagners Jahresber. 1879, 472. — 4) D. R. P. 12351 (11. 3. 1880), 18945 (22. 12. 1881); 32334 (9. 12. 1884); 24334 (30. 11. 1882); Liebig-Kopp Jahrb. 1881, 1260. — 5) D. R. P. 21175 (31. 1. 1882); Engl Pat. 433 (28. 1. 1882); Am. Pat. 269309 (19. 12. 1882); Franz. Pat. 147105 (1882); Chem. Ind. 1882, 348; 1883, 131; Zeitschr. f. angew. Chemie 1889, 515; Journ soc chem. Ind. 1889, 505. — 6) Engl Pat. 1416 (7. 4. 1880), 3089 (21. 6. 1883); 5802 (18. 12. 1883); Franz. Pat 156527 (1883); Chem Ind. 1884, 288; Journ. soc.

chem. Ind. **1884**, 173 — 7) Engl. Pat. 5361 (13. 11. 1883); 13746 (11. 10. 1887); Am. Pat. 288323 (13. 11. 1883); 371186 (11 10 1887); 371187 (11. 10. 1887); 417778 (24. 12. 1889), 598918 (15 2. 1898), 615266 (6 12. 1898) — 8) Am. Pat. 370768 (4. 11. 1887). — 9) D. R. P. 63722 (15. 11. 1890); 69316 (6. 10 1892); Engl Pat. 16049 (9 10. 1890); Franz. Pat. 199977 (1889); 202700 (1889); Zeitschr. f. angew. Chemie **1892** 527. — 10) Ber. d. Deutsch. chem. Ges **23**, 3388 (1890). — 11) D. R. P. 73816 (28. 9. 93); Engl. Pat. 24116 (31. 12. 1892); Chem. Ind. **1894**, 296. — 12) Engl. Pat. 6925 (7. 4 1894); 13315 (10 7. 1894). — 13) Engl. Pat. 6621 (3. 4. 1894); Chem. Ind. **1895**, 123. — 14) D. R. P. 88115 (29. 9. 1894); Zeitschr. f. angew. Chemie **1896**, 572. — 15) D. R. P. 91814 (15 6. 1895); 92810 (12. 4. 1895); 94493 (29. 11. 1895); 151644 (15. 5 1900); Chem. Ind. **1897**, 444; **1898**, 13; **1904**, 289; Zeitschr. f. angew. Chemie **1897**, 404, 725; **1904**, 1155; **1905**, 1813; Z. f. Elektroch. **4**, 145 (1897). — 16) D. R. P. 91893 (8. 10. 1895); Zeitschr. f. angew. Chemie **1897**, 314. — 17) D. R. P. 88363 (31. 3. 1895); 92587 (1. 12. 1895); 95660 (1. 1. 1896); 108971 (16. 6. 1898); 116087 (16. 6. 1898); 116088 (24. 6. 1898); 203308 (11 9. 1907); Engl. Pat. 25475 (1898); Chem Ind. **1895**, 287; **1896**, 556; **1898**, 105; **1900**, 129; **1901**, 66; **1903**, 520; Ber. d. Deutsch. chem Ges. **40**, 310 (1907); Zeitschr f. angew. Chemie **1896**, 572; **1898**, 45; **1900**, 145, 1276; **1903**, 520, 533; **1904**, 1718; **1906**, 1569; Z. f. Elektroch. **4**, 145 (1897). — 18) Engl. Pat. 21755 (15. 11. 1895); 21997 (19. 11. 1895); Chem. Ind. **1897**, 299; Z. f. Elektroch. **3**, 274 (1896). — 19) Zeitschr. f. angew. Chemie **1903**, 534, 658. — 20) D. R. P. 149594 (24. 4. 1900); Zeitschr. f. angew. Chemie **1904**, 901. — 21) D. R. P. 139456 (7. 11. 1901); Chem. Ind. **1903**, 143; Zeitschr. f. angew. Chemie **1903**, 233. — 22) D. R. P. 163320 (1. 11. 1901); Chem. Ind. **1905**, 629; Zeitschr. f. angew. Chemie **1905**, 1909. — 23) D. R. P. 190955 (19. 4. 1906); 197394 (29. 4. 1906); 200986 (31 3. 1907); 235662 (18. 4. 1909); Chem. Ind. **1907**, 641; **1908**, 559; **1911**, 427; Zeitschr. f angew. Chemie **1908**, 2040; **1911**, 1549. — 24) D. R. P. 212706 (26. 6 1907); Chem. Ind **1909**, 539; Zeitschr. f. angew. Chemie **1909**, 1178, 1810; **1910**, 2405. — 25) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **40**, 310 (1907). — 26) Vgl. F. Foerster und H. Jacoby, Z. f. Elektroch. **4**, 105 (1907). — 27) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **41**, 28 (1908); Zeitschr. f. angew. Chemie **22**, 193 (1909). — 28) Franz. Pat. 454237/454238 (11. 2. 1913). — 29) Journ. Soc. chem. Ind. **32**, 467 (1913). — 30) Aus der Holzkohle und aus dem schwer zu beseitigenden Wassergehalte des $BaCO_3$ [Finkelstein, Ber. **39**, 1585 (1906)]. — 31) Journ. Soc chem. Ind. **35**, 1109 (1916); D. R. P. 247451 (4. 2. 1911); Franz. Pat. 478919 (9. 9. 1914); Zeitschr. f. angew. Chemie **1917**, II, 239. — 32) D. R. P. 318286 (24. 7. 1915). — 33) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **49**, 2292 (1916). — 34) D. R. P. 321662 u. 325878 (18. 6. 1919); 331230 (13 8. 1919). — 35) Zeitschr. f. angew. Chemie **1920**, 1, 239, 245, 251. — Von Handbüchern mit vielen Literaturangaben über die Herstellung von Cyanverbindungen mittels atmosphärischen Stickstoffs sind hier zu erwähnen. W. Bertelsmann. Die Technologie der Cyanverbindungen, 1907; E. Donath und K. Frenzel: Die technische Ausnutzung des atmosphärischen Stickstoffs, 1907; K. W. Jurisch: Salpeter und sein Ersatz, 1908; Lunge-Köhler: Steinkohlenteer und Ammoniak, 1912; H. Köhler: Die Industrie der Cyanverbindungen, ihre Entwicklung und ihr gegenwärtiger Stand, 1914; F. Muhlert: Die Industrie des Ammoniaks und Cyanverbindungen, 1915; W. Moldenhauer: Die Reaktion des freien Stickstoffs, 1920; F. H. Norton: Utilization of Atmospheric Nitrogen. — 36) Thorssell (a. a. O., S. 257) rechnet mit ~ 10 kW.-Std. für 1 kg gebundenen N_2 bei der Bindung durch Soda oder Baryt. — 37) Bei Anwendung einer Muskelkraft von 10 kg auf den Hebelarm der Schraubenpresse wurde auf die Pastille ein Druck von etwa 800 kg/qcm ausgeübt. — 38) Siehe z. B. G. H. Burgess und Le Chatelier, Die Messung hoher Temperaturen. — 39) Siehe hierzu Finkelstein, Ber. **39**, 1588 (1906). — 40) Es handelt sich nach der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik um eine umkehrbare Reaktion, entsprechend der Phasengleichung: $Ba(CN)_2 \rightleftarrows BaCN_2 - C$, wobei mit steigender Temperatur die Cyanamidbildung begünstigt wird. Vgl. hierzu auch O. Kühling, Ber. **40**, 311 (1907), vor allem auch N. Caro, Zeitschr. f. angew. Chemie **19**, 1577 (1906); **22**, 1182 (1909); **23**, 2411 (1910); Kühling und Berkold, ebenda **22**, 194 (1909); F. Foerster und H. Jacoby, Z. f. Elektroch. **15**, 833 (1909). — 41) Auch bei Stähler (a. a. O.) handelt es sich vermutlich darum, daß das primär entstandene Cyanid keine Zeit zum Uebergang in Cyanamid fand. — 42) Z. f. Elektroch. **13**, 69, 605 (1907). — 43) Siehe hierzu Aktiebolaget Kväfveindustrie, D. R. P. 321662, und Thorssell, a. a. O., S. 245. — 44) Compt. rend. **118**, 501 — 685 (1894). — 45) Zeitschr. f. angew. Chemie **1903**, 533. — 46) Siehe hierzu auch eine Deutung im D. R. P. 108971; ferner O. Kühling und O. Berkold, Zeitschr. f. angew. Chemie **22**, 193 (1909). — 47) Wilhelm Moldenhauer, Die Reaktion des freien Stickstoffs, Berlin 1920. — 48) Z. f. Elektroch. **22**, 108 (1916). — 49) Journ. f. Gasbel **1903**, 564. — 50) Zeitschr. f. analyt. Chemie **22**, 366 (1883). — 51) Ber. **40**, 314 (1907). — 52) Chem.-Ztg. **1911**, 1045. — 53) Zeitschr. f. angew. Chemie **1906**, 1849. — 54) Ebenda **1**, 192 (1909). — 55) Th. Wilson sagt unklar im Engl. Pat. 21755 (1895): „Thus in the making of barium carbide, the employement of an atmosphere of nitrogen results in the production of a large proportion of barium cyanide mixed with the carbide." — 56) Siehe dagegen O. Kühling und O. Berkold, Ber. **41**, 31 (1908).

ÜBERNAHME VON PHOTOMETRISCHEN REGISTRIERUNGEN DURCH DAS PHYSIKALISCHE INSTITUT DER UNIVERSITÄT HAMBURG.

Die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft hat Mittel zur Verfügung gestellt, um im Physikalischen Institut der Hamburgischen Universität mit registrierenden Mikrophotometern[1]) unentgeltlich für die deutsche Wissenschaft photographisch-photometrische Registrierungen ausführen zu können. Die Ausführung solcher Registrierungen für wissenschaftliche Zwecke ist kostenlos. Für wissenschaftliche Untersuchungen für die Technik wird für jede angefertigte Registrierplatte ein Preis berechnet, der etwa das Dreifache des jeweiligen Preises der käuflichen Platte ist.

Für die Registrierungen stehen zwei Neukonstruktionen des obengenannten Instruments zur Verfügung, und zwar:

1. Ein großes Präzisions-Registriermikrophotometer[2]) mit den Uebersetzungsverhältnissen 1 : 7,786 und 1 : 46,60, welches sich besonders zur Photometrierung schmaler Objekte, z. B. Spektrallinien, Interferenzerscheinungen usw. eignet.

2. Ein photometrisch-registrierender Komparator[3]) mit dem Uebersetzungsverhältnis 1 : 1 für diffusere Objekte, z. B. Röntgenspektrogramme, Debye-Scherrer-Ringe, Absorptionsspektren von Farbstoffen usw.

Bei den mit dem erstgenannten Instrument erhaltenen Registrierplatten können die Längenabstände durch Division mit 7,786 bzw. 46,60 auf die Längenabstände der Objekte auf der Originalplatte umgerechnet werden, doch ist dabei zu beachten, daß die Werte 7,786 bzw. 46,60 nur Mittelwerte sind, während streng genommen, infolge der gewählten optischen Anordnung, die Uebersetzungsverhältnisse nach dem Rande der Platte zu größer werden. Die Fehler aber, die man begeht,

wenn man mit diesen Mittelwerten rechnet, betragen, auf die Originalplatte bezogen, für die 7,8fache Uebersetzung im Maximum 2,5 μ, im Durchschnitt 1,1 μ, für die 46fache Uebersetzung im Maximum 0,4 μ, im Durchschnitt 0,2 μ, vorausgesetzt, daß man die äußersten Randzonen der Registrierplatte in Breite von 1 cm außer acht läßt. Sollen Längenmessungen höchster Präzision — der Apparat erlaubt, solche auf 0,1 μ genau auszuführen — gemacht werden, so werden in jedem einzelnen Falle genaue Korrektionswerte für das Uebersetzungsverhältnis auf Wunsch mitgeteilt.

Was die Wahl dieser beiden Uebersetzungsverhältnisse anbetrifft, so ist dafür nicht nur die Art der betreffenden Objekte maßgebend, sondern aus ökonomischen Gründen auch die Länge der auszuphotometrierenden Strecken, da ja bei Benutzung der 46fachen Uebersetzung nur 2½ mm der Originalplatte auf der 12 cm langen Registrierplatte zur Abbildung kommen, also z. B. ein Spektrum von 60 mm Länge 24 Registrier-

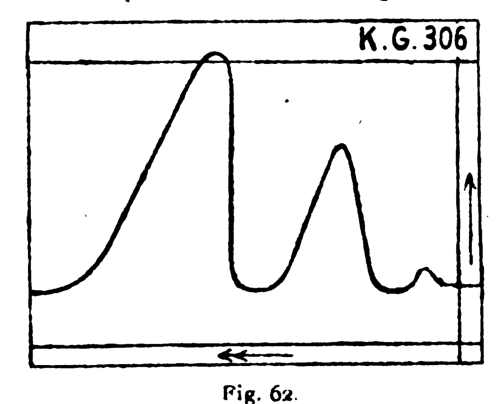


Fig. 62.

platten erfordert, während mit der 7,8fachen Uebersetzung nur vier Platten notwendig wären.

Besonders zu betonen ist noch, daß für Registrierungen mit diesem Apparat wegen der Dimensionen des Plattentisches die Größe der einzusendenden Platten in der Registrierrichtung 12 cm nicht überschreiten darf, während in der Querrichtung der Abstand der Objekte von beiden Rändern der Platte nicht größer als 6 cm sein darf. Größere Platten müssen also von den Einsendern vorher entsprechend zerschnitten werden.

Bei dem unter 2. genannten Registrierkomparator ist das Uebersetzungsverhältnis streng konstant, und zwar 1:1. Auf dem Schlitten dieses Apparates können Originalplatten bis zu 13 × 18 cm Größe aufgelegt werden und eine Strecke von 18 cm Länge ohne abzusetzen auf einer Registrierplatte von ebenfalls 18 cm Länge registriert werden.

Allgemein wird gebeten, bei Einsendung von Platten folgendes zu beachten:

a) Bezeichnet man mit J die Intensität des auf die Platte einfallenden Lichtes, mit E die Intensität des durch die geschwärzte Stelle durchgegangenen Lichtes, und nennt man den Ausdruck $S = \log I - \log E$ die Schwärzung der betreffenden Stelle, bezeichnet man ferner mit

S_0 die Schleierschwärzung, mit
S_1 die geringste Schwärzung, deren Photometrierung gewünscht wird, mit
S_2 die größte Schwärzung, deren Photometrierung gewünscht wird,

so soll möglichst sein

1. $S_2 - S_1$ nicht größer als 1,6,
2. $S_1 - S_0$ nicht kleiner als 0,1
3. S_0 möglichst klein.

b) Auf den Platten müssen diejenigen Strecken, die ausphotometriert werden sollen, genau durch Marken, etwa Pfeile od. dgl., gekennzeichnet sein; eventuell im Objekt anzubringende Orientierungsmarken müssen ebenfalls vom Einsender angebracht sein, so daß sich die hier zu leistende Arbeit lediglich auf das Durchphotometrieren beschränkt.

c) Sollen längere, auf ein und derselben Platte befindliche Spektren, die mehrere Registrierplatten erfordern, photometriert werden, so ist anzugeben, ob die einzelnen Registrierplatten streng photometrisch miteinander vergleichbar sein sollen, oder ob jede Registrierplatte für sich unabhängig benutzt werden soll. Selbstverständlich können Objekte auf verschiedenen Originalplatten nicht ohne weiteres aufeinander bezogen werden. Näheres über die Arbeitsmethoden der photographischen Photometrie findet sich bei J. Hartmann, Zeitschr. f. Instrumentenkunde 19, 97 (1899), und bei P. P. Koch, Ann. d. Phys. 30, 841 (1909). Sollen die auf einer Platte befindlichen Objekte aus irgendwelchen Gründen teils mit dem Komparator, teils mit dem großen Präzisionsregistrierphotometer registriert werden, so müssen entweder besondere Intensitätsmarken vorhanden sein, oder aber in den Objekten selbst bestimmte Stellen angegeben werden, die, als Intensitätsmarken dienend, sowohl beim Registrieren mit dem einen wie mit dem anderen Instrument mit registriert werden und den photometrischen Anschluß vermitteln.

d) Die Registrierplatten, welche von hier zur Ablieferung gelangen, tragen rechts am oberen Plattenrande (Schicht nach vorne) bei Photometrierung mit dem großen Präzisionsphotometer die Bezeichnung K. G. mit angefügter Nummer, bei Photometrierung mit dem Komparator die Bezeichnung C mit angefügter Nummer, außerdem noch einige Zeichen, deren Bedeutung die beigefügte Skizze (Fig. 62) erläutert.

Der Pfeil ↑ zeigt wachsende Schwärzung an, der Pfeil ←←— zeigt die Registrierrichtung an. Die zwei horizontalen hellen Linien oben und unten sind Nullmarken für die photometrischen Werte, die vertikale helle Linie am rechten Plattenrande ist Nullmarke für Längenmessungen.

e) Die Erledigung der Registrierarbeiten erfolgt schnellstens in Reihenfolge der Eingänge. Doch behält sich das Institut vor, bei sehr umfangreichen Einsendungen eventuell eine Zwischenschaltung kleinerer Arbeiten eintreten zu lassen.

Berlin und Hamburg, im Dezember 1921.

Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, E. V.
Physikalisches Institut der Universität.

1) P. P. Koch, Ann. d. Phys. 39, 705 (1912). — 2) F. Goos, Zeitschr. f. Instrumentenkunde 41, 313 (1921). — 3) F. Goos, Physik. Zeitschr. 22, 648 (1921).

BÜCHERSCHAU.

Theoretische Chemie vom Standpunkte der Avogadroschen Regel und der Thermodynamik. Von W. Nernst. 8.—10. Auflage. XVI und 896 Seiten, 58 Abbildungen. Verlag von F. Enke, Stuttgart 1921. Preis geheftet 141 Mk.

Nach einer durch den Krieg verursachten längeren Pause ist „der Nernst", wie das berühmte Lehrbuch wohl in allen Instituten genannt wird, in achter bis zehnter Auflage erschienen. An Hand dieses Lehrbuches sind seit fast 30 Jahren — 1893 erschien die erste Auflage und schon ein Jahr früher der Kern des Werkes als der allgemeine Teil von Dammers Handbuch der anorganischen Chemie — immer neue Scharen von Chemikern, Physikochemikern und Physikern in die



Chemie als exakte Wissenschaft eingedrungen und haben daran gelernt, aus der Fülle der Beobachtungen die Gesetze abzuleiten, welche die scheinbar unerschöpfliche Mannigfaltigkeit zu „erklären", d. h. auf wenige grundlegende Prinzipien zurückzuführen und umgekehrt aus diesen vorherzusagen erlauben

Es ist reizvoll, die neue Auflage mit der ersten zu vergleichen, und man ist erstaunt, dabei zu finden, wie wenig die Anlage des ganzen Gebäudes verändert zu werden brauchte, obwohl doch die Früchte naturwissenschaftlicher Arbeit von drei Jahrzehnten darin Platz gefunden haben. Die Ursache für diese bemerkenswerte Tragkraft sind die beiden mächtigen Pfeiler, auf die der Baumeister mit weiser Berechnung und wissenschaftlichem Feingefühl sein Werk von vornherein gestützt hat und deren Wichtigkeit er schon durch die Benennung des Ganzen Ausdruck verlieh: die Atomistik und die Thermodynamik. Keiner von beiden Pfeilern ist im Laufe der Zeit morsch oder brüchig geworden, im Gegenteil! Während die Atomistik damals noch von manchen Seiten als eine nicht ganz vollwertige Betrachtungsweise angesehen wurde, die zwecks Befriedigung des Bedürfnisses nach Anschaulichkeit den sicheren Boden der Erfahrung verlassen habe, hat sie sich seitdem zu einem unerschütterlichen Bestandteil aller physikalischen und chemischen Theorien entwickelt, und nachdem die genaue Ermittlung von absoluten Zahlenwerten für die Eigenschaften der Atome und Molekeln und die unmittelbare Beobachtung gewisser Wirkungen einzelner Atome und Molekeln alle Zweifel an deren Realität beseitigt hat, ist die Wissenschaft darüber hinaus zur Erforschung des Aufbaues der Atome selbst aus ihren Elementarbestandteilen fortgeschritten, Forschungen, die der Chemie der Zukunft die Lösung der zahlreichen, mit der Vielgestaltigkeit der Materie zusammenhängenden Rätsel ermöglichen werden. Die Thermodynamik andererseits hat gerade durch Nernst selbst ihre wichtigste Ausgestaltung und Abrundung erfahren. Der von ihm gefundene und nach ihm benannte dritte Wärmesatz hat das Ziel der Wissenschaft, die Vorhersagung der Erscheinungen, gewaltig gefördert: Alle chemischen Reaktionen, Umwandlungen, Gleichgewichte können vorherberechnet werden, wenn gewisse rein thermische Werte der Reaktionsteilnehmer bekannt sind.

Ebenso wie an diesen beiden Grundpfeilern hat auch in den einzelnen Stockwerken und Räumen des Gebäudes die ganze Entwicklung unserer Wissenschaft in den letzten Jahrzehnten ihren Niederschlag gefunden. Neben den verdünnten Lösungen finden wir jetzt die konzentrierten und namentlich auch die nichtwässerigen behandelt. Für die nichtidealen Gase haben wir nun neue, aussichtsreiche Zustandsgleichungen. Die seinerzeit noch unerforschte Theorie des festen Aggregatzustandes ist von zwei Seiten her aufs erfolgreichste angebaut: Die Röntgenstrahlen haben uns unmittelbaren Einblick in den materiellen Aufbau der festen Körper, die Quantentheorie in ihren Energieinhalt geliefert. Wenn auch das eigentliche Wesen der chemischen Bindung noch seiner Klärung harrt, so hat uns doch inzwischen wenigstens in formaler Hinsicht, die Koordinationstheorie und andere von der etwas zu einseitigen Auffassung der Valenzlehre befreit. Die Anwendung der Lehre von den Elektronen auf die Chemie, das ganze Gebiet der Radioaktivität und der Isotopie, die Erforschung der Legierungen usw., die Kinetik der heterogenen Reaktionen, die neuen Abwandlungen der elektrolytischen Dissoziationstheorie, das photochemische Aequivalentgesetz, sind einige andere Beispiele für den reichen Zuwachs der theoretischen Chemie, der einen entsprechenden Zuwachs des Lehrbuches bedeutet.

Möge dieses Buch auch weiterhin dem Lernenden ein sicherer Führer, dem Forscher ein zuverlässiger und stets anregender Begleiter auf dem Wege zur Erkenntnis sein. Fr. Auerbach.

Mitteilungen aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung zu Düsseldorf. Herausgegeben von Fritz Wüst. Bd. I. 120 Seiten mit vielen Figuren und Tafeln. Preis geh. 60 Mk. Bd. II. 105 Seiten, ebenfalls mit vielen Figuren und Tafeln. Verlag Stahleisen m. b. H. Düsseldorf 1920 u. 1921.

Die beiden ersten Bände der Mitteilungen enthalten folgende 8 Aufsätze: 1. Härteprüfung durch die Kugelfallprobe von Fritz Wüst und Peter Bardenheuer. 2. Ueber die Schlackenbestimmung im Stahl von Fritz Wüst und Nicolas Kirpach. 3. Ueber das β-Eisen und über Härtungstheorien von Eduard Maurer. 4. Ueber das Rundwalzen des Drahtes von Fritz Wüst und Fritz Braun. 5. Der Einfluß verschiedener Legierungsmetalle nebst Kohlenstoff auf einige physikalische Eigenschaften des Eisens von Eduard Maurer und Walter Schmidt. 6. Ueber eine Stickstoffbestimmungsmethode in Stahl und Roheisen und über den Stickstoff bei den Hüttenprozessen von Fritz Wüst und Joseph Duhr. 7. Ueber Blaubrüchigkeit und Altern des Eisens von Friedrich Körber und Arthur Dreyer. 8. Ueber die Wärmebehandlung der Spezialstahle im allgemeinen und der Chromstahle im besonderen von Eduard Maurer und Richard Hohage. Aus ihnen ist zu ersehen, wie vielseitig die Aufgaben sind, die sich das neue Institut gestellt hat, und noch mehr, man erkennt, in welch gründlicher und erfolgreicher Weise dort die Probleme bearbeitet werden.

Im ersten Bande (Arbeit 1—4) wird für die Leser dieser Zeitschrift die sehr ausführliche Abhandlung von E. Maurer (Nr. 3) von Interesse sein. In außerordentlich eingehender, allerdings nicht immer leicht zu lesender Weise wird ein großes Material fremder und eigener Forschungen durchgearbeitet mit dem Ergebnis, daß sich kein vollgültiger Beweis für das Vorhandensein des β-Eisens anführen läßt und die Zweifel an der Existenz dieser Eisenmodifikation durchaus berechtigt sind. Ferner übt der Verfasser an allen bekannten Härtungstheorien Kritik und wird durch die Ergebnisse seiner Untersuchungen dazu geführt, eine Härtungstheorie aufzustellen, die einer bereits 1898 von Tallner gegebenen weitgehend analog ist, wonach die Härtung in engsten Zusammenhang gebracht wird mit den Volumenänderungen beim Abschrecken. Wirkliche Härtung tritt nach dem Verfasser dann ein, „wenn die aus den γ-Eisenteilchen entstehenden α-Eisenteilchen durch das von dem Härtungskohlenstoff geschaffene größere Volumen gezwungen werden, ein gegenüber ihrem normalen größeres Volumen einzunehmen. Jedes der einzelnen Teilchen im α-Eisen werde gewissermaßen im status nascendi starken Zugspannungen unterworfen".

Von demselben Verfasser mit W. Schmidt werden im zweiten Bande Messungen der thermischen Ausdehnung, der Kugeldruckhärte und der Koerzitivkraft in einigen Kohlenstoff- und legierten Stahlen von praktisch viel benutzter Zusammensetzung gegeben und gezeigt, daß die Wirkungen, welche die Legierungsmetalle und die Carbide ausüben, sich additiv verhalten, und daß die verhältnismäßig größte Einwirkung bei geringsten Konzentrationen eintritt.

Von mehr praktischem Interesse ist die Arbeit 8, worin sich auch bemerkenswerte Mitteilungen über die sogenannte Anlaßsprödigkeit finden.

Ganz besonders interessant ist die Arbeit von Körber und Dreyer über die Blaubrüchigkeit des Eisens, worin die Verfasser zu der experimentell wohlbegründeten Anschauung kommen, daß die Sprödigkeit blauwarm gereckten Eisens ihre Ursache darin hat, daß die Formänderungsfähigkeit bei diesen Wärmegraden vermindert ist, infolgedessen zu einer bestimmten Reckung eine höhere Spannung erforderlich ist als bei anderen Temperaturen. Ueber die Ursache dieser verminderten Formänderungsfähigkeit werden allerdings keine Angaben gemacht

Die Arbeiten 2 und 6 werden dem Analytiker, die Aufsätze 1 und 4 dem Technologen willkommen sein.

Die Lektüre der vorzüglich ausgestatteten beiden Bände ist jedem Fachmann warm zu empfehlen.

W. Fraenkel.

Lehrbuch der Metallographie. Chemie und Physik der Metalle und ihrer Legierungen. Von **Gustav Tammann.** Zweite verbesserte Auflage. XVIII und 402 Seiten mit 219 Figuren. Verlag von Leopold Voß, Leipzig 1921. Preis geb. 110 Mk.

Die erste Auflage dieses Werkes wurde an dieser Stelle (1915) ausführlich angezeigt, weshalb nur ein kurzer Bericht über die ziemlich erheblichen Veränderungen gegeben werden soll, die diese zweite Auflage zeigt. Vor allem ist die atomistische Anschauung stärker betont. Ganz neu sind die Kapitel, welche die neuesten bedeutsamen Forschungen Tammanns über die chemischen und elektrochemischen Eigenschaften binärer Legierungen, speziell Mischkristalle behandeln. Sie stellen einen ausführlichen Auszug aus Tammanns 1919 erschienenem Werk über diesen Gegenstand dar und enthalten auch einige neue, dort noch nicht aufgenommene Teile. Außerdem ist das wichtige Kapitel über Rekristallisation, ebenso wie einige Teile der Darlegungen über die Aenderungen der Eigenschaften bei der Bearbeitung der Metalle umgearbeitet worden. Durch Wiedergabe von Röntgenogrammen von Professor Scherrer wird die Ansicht gestützt, daß bei der Kaltreckung keine Raumgitterstörung auftritt. Gewisse chemische Eigenschaftsänderungen werden durch Veränderungen im Atom gedeutet. Die Rekristallisation führt Tammann darauf zurück, daß zwei benachbarte, verschieden orientierte Kristalle nicht im Gleichgewicht miteinander sind. Wenn Gußstücke nicht rekristallisieren, so liege das nur daran, daß eine direkte Berührung der einzelnen Kristallite (durch Verunreinigungsschichten) nicht stattfindet. Auch ein interessantes Kapitel über die Kennzeichen einer chemischen Verbindung ist neu.

Da der Umfang des Buches nicht wesentlich vergrößert werden sollte, mußte leider zu Streichungen geschritten werden; man entbehrt aber nicht gern ein Kapitel. Erfreulicherweise sind die meisten Kürzungen bei den Zustandsdiagrammen spezieller binärer Systeme gemacht worden, deren realen Inhalt ja auch andere Bücher zu vermitteln vermögen. Dafür ist anhangsweise ein Verzeichnis aller bearbeiteten binären Systeme gegeben. Der „Tammann" ist eben kein Nachschlagebuch, sondern eine Monographie, die das ganze Gebiet der allgemeinen Metallkunde in originellster Auffassung aus einem Gusse entwirft.

Der Referent kann nur die Worte wiederholen, mit denen er seine damalige Anzeige schloß: Niemand wird das Buch aus der Hand legen, ohne vielseitigste Anregung, Bereicherung und Vertiefung seines Wissens und hohen Genuß gehabt zu haben. Daß jeder, der sich mit Metallkunde beschäftigt, auch diese zweite Auflage sorgfältig durchstudieren muß, ist ohne Frage.

W. Fraenkel.

Die Schwimmaufbereitung der Erze. Von Dr. **Paul Vageler.** VI und 98 Seiten mit 3 Tafeln und 17 Abbildungen im Text. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1921. Preis geh. 16 Mk.

Der Verfasser, der sich selbst als Bodenkundler bezeichnet, ist als Kriegsgefangener in Südwestafrika mit der Anwendung der Flotationsverfahren zur Erzaufbereitung näher bekannt geworden. Er hat sich dann in wissenschaftlicher Laboratoriumsarbeit um die physikalisch-chemische Durchdringung der zum großen Teil empirisch gefundenen Methoden dieser Technik bemüht, und als Frucht dieser Beschäftigung ist die vorliegende Monographie entstanden. Es handelt sich um Aufklärung der Wirksamkeit dreier für die Trennung feinzerteilter Erze von der Gangart maßgebender Faktoren bei der Schwimmaufbereitung: Oel, Gas und Säure. Die aus der allgemeinen Kapillar- und Kolloidchemie geläufigen Begriffe der Benetzbarkeit, Oberflächenspannung, elektrischen Ladung, Adsorption und Koagulation, Komplexbildung u. a. finden hier sinngemäße Anwendung auf ein technisch hochwichtiges Problem.

Ausgehend von den modernen Anschauungen über die Konstitution der Atome und Molekeln bringt der Verfasser unter teilweiser Benutzung von Figuren und Tabellen aus bekannten neueren Werken eine leichtverständliche Einführung in die Kolloidchemie. Daran reihen sich in logischer Folge praktische Gesichtspunkte für die rationelle Leitung der sich in der Erztrübe abspielenden Prozesse, ferner eine Uebersicht über die wichtigsten Untersuchungsmethoden der Erze und Reagentien für die Zwecke der Schwimmaufbereitung, und endlich die Besprechung einiger wichtiger, im Großbetriebe erprobter Schaumschwimmverfahren in chemischer und maschineller Hinsicht. Zum Schluß beklagt der Verfasser die zur Zeit geradezu chaotische Patentlage und erhofft den baldigen Fall vieler, die Entwicklung hemmender Patente (insbesondere der übermächtigen Mineral Separation Ltd), wodurch dem Fortschritt freie Bahn geschaffen würde. Er betont auch, daß die in ganz kurzer Zeit mächtig aufgeblühte Schwimmaufbereitung der Erze, deren wirtschaftlicher Wert außer Zweifel steht, nicht berufen ist, alle anderen Aufbereitungsmethoden zu verdrängen, sondern nur sie zweckmäßig zu ergänzen. Wertvoll für jeden, der sich eingehender mit den Flotationsmethoden befassen will, ist eine anhangsweise gebrachte Zusammenstellung der bis 31. 12. 1920 in Deutschland erteilten bzw. angemeldeten Patente auf Erzschwimmverfahren oder verwandte Prozesse.

A. Koenig.

Das Atom — ein räumliches Planetensystem. Von Dr. **Rudolf Schmid**, Assistent für Physik an der Tierärztlichen Hochschule in Wien. 64 Seiten mit 12 Abbildungen. Verlag von F. Deuticke, Leipzig und Wien 1921. Preis geh. 80 Kronen bzw. 10 Mk.

In deutlicher Anlehnung an A. Sommerfelds klassisches Werk „Atombau und Spektrallinien" (Verlag Vieweg & Sohn, Braunschweig) sucht der Verfasser eine kurzgefaßte, leichtverständliche Einführung in die modernen Vorstellungen vom chemischen Mikrokosmos zu geben. Es werden der Reihe nach besprochen: Atomtheorie, kinetische Gastheorie, Elektronentheorie, Radioaktivität, Röntgenspektren, Quantentheorie, Theorie der Serienspektren und Umwandlung der chemischen Elemente. Die Schreibweise ist im großen und ganzen leicht zu lesen, grammatikalisch hier und da etwas anfechtbar, da Gesprächs-Austriazismen wie „zirka" statt „etwa", „er kam auf die glänzende Idee", „so ein" statt „ein solcher" u. a. m. bei der Niederschrift vermieden werden sollten. Der „physikalisch interessierte Leser", dem der Verfasser keine sonderlich große Vorbildung zumutet und dem er die Grundtatsachen der Chemie, Elektronenlehre und Strahlungsphysik ganz elementar zu erklären versucht, wird mit einigem Mißvergnügen an kritischen Stellen auf das berüchtigte Wort „bekanntlich" stoßen und gerade dort Beweise vermissen, wo sie zum Verständnis der Theorie am notwendigsten wären. Wohl ist das anerkennenswerte Bestreben vorhanden, Zweifel zu beheben, Einwände zu entkräften, Schwierigkeiten spielend aus dem Wege zu räumen, und vor allem, die Mikrowelt durch entsprechende Vergrößerung anschaulich zu machen. Doch dürften dabei keine Irrtümer unterlaufen wie S. 25, wo von der Wirkungssphäre des Elektrons statt der des Atoms die Rede ist, S. 43, wonach die Rayleighsche Strahlungsformel im Gebiete kurzer Wellen (es muß kleiner Frequenzen bzw. langer Wellen heißen) gelten soll, oder S. 46, wo trotz richtiger Dimensionsangabe des Planckschen Wirkungsquantums als Energie × Zeit dieses durch eine Energiegröße veranschaulicht wird.

Die Beteiligung der bahnbrechenden Gelehrten an der Erforschung der geschilderten Wissensgebiete ist im Text durch Namensnennung, höchstens noch durch Angabe der Jahreszahl gekennzeichnet, dagegen fehlen Literaturzitate in Fußnoten oder Quellenangaben am Schlusse vollständig! Daß auch die Aufstellung eines Registers unterlassen wurde, ist bei der Kürze des Schriftchens zu entschuldigen, zumal es sich ja um kein Nachschlagewerk handelt, sondern eigentlich nur um eine Plauderei über Probleme, an deren wirkliche Erfassung mit ganz anderen Mitteln herangegangen werden muß. A. Koenig.

Valenzkräfte und Röntgenspektren. Zwei Aufsätze über das Elektronengebäude des Atoms. Von Dr. **W. Kossel**, o. Professor an der Universität Kiel. 70 Seiten mit 11 Abbildungen. Verlag von Julius Springer, Berlin 1921. Preis geh. 12 Mk.

Die ausgezeichnete kleine Schrift stellt die etwas erweiterte Wiedergabe zweier Aufsätze dar, welche in der Zeitschrift „Die Naturwissenschaften" in den Jahren 1919 und 1920 (7, 339—345, 360—366, 8, 978—984) erschienen sind.

Der erste Abschnitt behandelt die Natur der chemischen Valenzkräfte und schildert in knappen, klaren Worten den Entwicklungsvorgang unserer Valenzvorstellungen seit Berzelius, dessen elektrische Theorie nach einer Periode völliger Mißachtung heute, in allerdings sehr veränderter Gestalt, wieder auferstanden ist und die größten Triumphe feiert. Nach überzeugender Darlegung der Unhaltbarkeit nichtelektrisch-chemischer sowie rein elektrostatischer Betrachtungsweisen wird das dynamische Atommodell nach Rutherford-Bohr erläutert und von diesem Gesichtspunkt aus das chemische Verhalten der Elemente und ihrer Ionen nach ihrer Stellung im periodischen System besprochen. Mit einiger Ausführlichkeit wird auf die elektrische Deutung der Komplexverbindungen eingegangen, insbesondere auf die stetigen Uebergänge zwischen basischen und sauren Hydroxyden als Funktion der Ladungsgröße des Zentralatoms. Schließlich werden die modernen Anschauungen über Kristallstruktur kurz und klar skizziert.

Der zweite Abschnitt ist der Erforschung des Atombaues mit Hilfe der Röntgenstrahlen gewidmet; er ist in folgende Kapitel gegliedert: 1. Bohrsche Atomtheorie, 2. Röntgenspektren, 3. Erregung der Röntgenlinien, ihr Seriencharakter, 4. Beziehungen zwischen den verschiedenen Serien eines Atoms, 5. Gliederung des Atoms in Elektronenschalen, 6. Bau der einzelnen Schalen.

So unerfreulich der noch ungelöste Widerspruch der Bohrschen Grundannahme mit der klassischen Elektrodynamik auch sein mag: die in sich folgerichtige, lebendige Darstellung des Verfassers bringt es fertig, auch den Zweifler mitzureißen und ihn für eine Theorie zu begeistern, die in den 8 Jahren ihres Bestehens bereits so Ungeheures geleistet hat. A. Koenig.

Elemente der theoretischen Physik. Von **C. Christiansen** und **Johs. J. C. Müller**. Mit einem Vorwort und einem Nachruf auf C. Christiansen von Eilhard Wiedemann. 4. verbesserte Auflage. XXIV und 680 Seiten mit 152 Figuren im Text. Verlag von Joh. Ambr. Barth, Leipzig 1921. Preis geh. 80 Mk., geb. 92 Mk. dazu Teuerungszuschläge.

Dieses Buch erschien in erster Auflage bereits im Jahre 1894, und zwar damals im Umfange von nur 458 Seiten. Es stellte sich die Aufgabe, den jungen Studenten auf eine kürzere Weise, als es die bekannten großen Werke über theoretische Physik ermöglichten, zu einer solchen Kenntnis der Hauptzweige dieser Wissenschaft zu führen, daß er die meisten Abhandlungen aus ihrem Gebiete verstehen könnte, und dieser Bestimmung wurde das Buch seinerzeit durchaus gerecht. Seine Eigenart lag darin, daß es die Grundgesetze der ausgewählten Teile nur ganz kurz behandelte und dann sofort zur Bearbeitung einer Reihe von physikalisch wichtigen Einzelbeispielen überging, an denen die allgemeinen Ausführungen zur vollen Klarheit gebracht wurden. Der zugrunde liegende Plan des Werkes ist auch in der jetzigen 4. Auflage, der ersten nach dem 1917 erfolgten Tode Christiansens, ungeändert geblieben; im einzelnen hat ihr Bearbeiter Johs. Müller jedoch viele Aenderungen und Erweiterungen vorgenommen. Hingewiesen sei besonders darauf, daß sehr zweckmäßigerweise ebenso wie in der 3. Auflage die Vektoranalysis weitgehend zur Abkürzung und Vereinfachung der Darstellung herangezogen wurde. Im übrigen möge der Inhalt der 4. Auflage jetzt etwas genauer angegeben werden.

Die ersten drei Abschnitte erörtern die Mechanik, nämlich die allgemeine Bewegungslehre (S. 13—138), die Elastizitätstheorie (S. 138—191) sowie Gleichgewicht und Bewegung flüssiger Körper (S. 191—240). Die nächsten sechs Abschnitte behandeln die Elektrizitätstheorie und Optik, nämlich zuerst die Elektrostatik (S. 241—296), dann den elektrischen Strom und das elektromagnetische Feld (S. 297—359), hierauf die Elektrodynamik (S. 360—422) und die elektromagnetischen Wellen (S. 423—444), endlich die optischen Eigenschaften durchsichtiger isotroper Körper und durchsichtiger Kristalle (S. 444—500) sowie die Elektronentheorie (S. 501—538). Die letzten zwei Abschnitte stellen die Wärmelehre dar, nämlich die Thermodynamik (S. 539 bis 618) und die Wärmeleitung (S. 618—673).

Die Entstehung des Werkes fiel noch in das Zeitalter der klassischen Physik, das im Jahre 1900, dem Geburtsjahr der Quantentheorie, seinen Abschluß fand. Dadurch erklärt es sich, daß das Buch auch jetzt noch wesentlich ein Leitfaden der klassischen Lehren ist. So findet man aus dem umfassenden Gebiete der Relativitätstheorie nur das Galileische Relativitätsprinzip, also das klassische, erörtert (S. 48), wobei außerdem noch die alte Newtonsche Vorstellung eines absoluten Raumes zugrunde gelegt wird (S. 46). Bei der Behandlung der elektromagnetischen Masse des Elektrons (S. 524 ff.) werden nur die von W. Kaufmann im Jahre 1905 ausgeführten Versuche berücksichtigt; dabei wird ausgeführt, daß durch diese die Formeln des starren Elektrons von M. Abraham, dessen Name aber nicht genannt wird, bestätigt werden. Indem im übrigen das dem Relativitätsprinzip genügende deformierbare Elektron der Lorentzschen Theorie gar nicht erwähnt wird, das mit den neueren Versuchen weit besser im Einklang steht als jenes starre, wird ein längst überholter, dem Jahre 1905 entsprechender Standpunkt künstlich festgehalten. Daß das Newtonsche Gravitationsgesetz durch Einsteins Theorie der Schwere eine rationelle Deutung gefunden hat, wird ebenfalls nicht erwähnt. Ganz unberücksichtigt bleibt auch die Quantentheorie; daher wird z. B. Bohrs Atommodell nicht genannt, und der Wärmesatz von Nernst (S. 585 ff.) wird allein in rein thermodynamischer Fassung vorgeführt.

Die Darstellungsweise des Buches ist sehr einfach und leicht verständlich, und auch sein geringer Umfang wird dem Anfänger meist angenehm sein. Daher kann das Werk, wenn es sich auch absichtlich völlig auf die klassische Physik beschränkt, doch zur Einführung in dieses für das Studium der Physik grundlegende Gebiet wohl empfohlen werden. Allerdings wird es bei der Herausgabe einer neuen Auflage durchaus notwendig sein, daß an den dafür in Betracht kommenden Stellen kurze Hinweise auf die Auffassungen der Probleme in der modernen nichtklassischen Physik gegeben werden. Denn es ist unumgänglich erforderlich, daß der Student von dem Vorhandensein dieser neuen weiterführenden Entwicklungen alsbald Kenntnis erhält und nicht zu der irrtümlichen Vorstellung einer allein existierenden, im wesentlichen vollendeten klassischen Wissenschaft

von absoluter Geltung gelangt, was bei der bisherigen Beschaffenheit des Buches leicht möglich wäre.

Was die Einzelheiten betrifft, so sei noch auf die dauernd auftretende falsche Schreibung Zeemann statt Zeeman aufmerksam gemacht. F. Jüttner.

Einführung in die Theorie der Wärme. Von **Heinrich Mache**. VIII und 319 Seiten mit 96 Textfiguren. Vereinigung wissenschaftlicher Verleger, Walter de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig 1921. Preis geh. 50 Mk., geb. 60 Mk., dazu Teuerungszuschlag.

Das vorliegende Buch ist aus Vorlesungen hervorgegangen, die der Verfasser an der Technischen Hochschule zu Wien, und zwar vor im dritten Semester stehenden Studenten des Maschinenbaues, gehalten hat. Demgemäß ist das Werk in seinem Hauptteil durchaus für Anfänger geschrieben; es behandelt nämlich in sehr ausführlicher und elementarer Darstellungsweise die gewöhnliche Thermodynamik. Dabei ist der Hauptwert auf die Herausarbeitung der physikalischen Begriffe gelegt, und hierbei werden auch die notwendigen experimentellen Grundlagen eingehend dargestellt, indem auf der Anfängerstufe mit Recht keine strenge Scheidung zwischen experimenteller und theoretischer Physik vorgenommen wird. Einzelne technische Anwendungen werden genauer besprochen, z. B. die Heißluftmaschinen (S. 132), die Kaltluftmaschinen (S. 134), der Explosionsmotor (S. 135) und der Dieselmotor (S. 137). Anwendungen auf die physikalische Chemie fehlen dagegen in diesem Teile gänzlich. Sehr zu begrüßen ist, daß durch Aufgaben mit Zahlenbeispielen an vielen Stellen das Verständnis weiter vertieft wird (so z. B. S. 26—27, 30, 54, 89, 94—97, 139).

Außer dem ersten elementaren Teil enthält das Buch ferner auch einige Abschnitte über die höheren Theorien der Wärmelehre, nämlich über die Strahlungs- und Quantentheorie sowie den Nernstschen Wärmesatz, da der Verfasser seinen Lesern auch einen kleinen Einblick in diese Gebiete geben will. Freilich wird hier wegen der Schwierigkeit der eben genannten Gegenstände nur eine propädeutische Darstellung geboten, so daß diese Abschnitte in einen merklichen Gegensatz zu dem rein wissenschaftlich gehaltenen Hauptteil treten. Bemerkt sei dabei, daß das 16. Kapitel von L. Flamm geschrieben ist, der hier im Anschluß an einen früheren Aufsatz [Physik. Zeitschr. **19**, 116—128 (1918)] das Plancksche Strahlungsgesetz aus der Quantenhypothese in sehr einfacher Weise entwickelt. Ferner gehen die Ausführungen über Entropie und Wahrscheinlichkeit (§ 60) auf einen populären Vortrag von Ph. Frank zurück.

Von Einzelheiten sei bemerkt, daß auf S. 26 zugleich die Molekulargewichte $\mu = 2$ für Wasserstoff und $\mu = 32$ für Sauerstoff benutzt werden; hier wäre der Hinweis erforderlich, daß dies nur näherungsweise zulässig ist. Bei der Anwendung des Wärmesatzes von Nernst (auf S. 309 ff.) tritt nicht deutlich hervor, daß der Koeffizient des linearen Gliedes in der Helmholtzschen Gleichung [d. i. die Größe b in Gleichung (64)] von der unteren Grenze des in ihr auftretenden Integrals abhängt; der Inhalt des Nernstschen Satzes kann also nicht einfach so ausgedrückt werden, daß jener Koeffizient verschwindet, wie dort geschehen, weil diese Behauptung unbestimmt ist. Die auf S. 193 oben gegebene Ableitung der Größe des Strahlungsdruckes ferner dürfte nicht unbedenklich sein.

Zusammenfassend möge schließlich ausgesprochen werden, daß das vorliegende Buch viel geringere Ansprüche an den Leser stellt als die meisten anderen Lehrbücher der Wärmelehre. Da es außerdem klar und übersichtlich geschrieben ist, ist es dem Anfänger zur Einführung wohl zu empfehlen. Es bereitet ihn zugleich, falls er seine Studien zu vertiefen beabsichtigt, in angenehmer Weise auf die weit schwierigere Durcharbeitung der führenden wärmetheoretischen Werke von Planck, Nernst u. a. vor. F. Jüttner.

Aufgaben aus der theoretischen Physik. In Verbindung mit F. Henning und R. von Mises herausgegeben von **R. Seeliger.** VIII und 154 Seiten. Verlag von Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1921. Preis geh. 20 Mk., geb. 24 Mk., dazu Teuerungszuschlag.

Eine Sammlung von Aufgaben aus der theoretischen Physik fehlte in deutscher Sprache bisher. Da nun ein solches Buch vor allem bei der Abhaltung von Seminarübungen an den Universitäten sehr nützlich sein würde, haben R. Seeliger, F. Henning und R. von Mises in gemeinsamer Arbeit die vorliegende Aufgabensammlung geschaffen. Dieselbe verfolgt den Zweck, ein vertieftes Verständnis der in den allgemeinen Vorlesungen behandelten grundlegenden klassischen Gebiete zu erzielen. Es wird also sowohl auf die Behandlung spezieller Lehren, wie z. B. derjenigen von der Radioaktivität, als auch auf die Bearbeitung der beiden allgemeinen, gegenwärtig im Vordergrunde des Interesses stehenden Theorien, nämlich der Relativitäts- und der Quantentheorie, verzichtet. In der Tat würde das Buch durch die Aufnahme dieser schwierigen Stoffe für den Anfänger, für den es bestimmt ist, weit weniger geeignet werden.

Im einzelnen enthält das Werk 110 Aufgaben aus der Vektorrechnung (von Henning), 100 Aufgaben aus der Mechanik (von von Mises), 174 Aufgaben über Elektrizität und Magnetismus (von Seeliger), 70 Aufgaben aus der Wärmelehre (von Henning) und 78 Aufgaben aus der Optik (von Seeliger). Die ganze zweite Hälfte des Buches nehmen die Lösungen ein, die zum Teil recht ausführlich gegeben werden, besonders in der Mechanik.

Das Ziel des Buches ist durchaus ein physikalisches, nicht ein mathematisches. Daher sind viele Aufgaben aufgenommen worden, die gar keine oder eine ganz unbedeutende elementare Rechnung erfordern, aber physikalisch lehrreich sind; von solch einfacher Art sind z. B. unter den 100 mechanischen Aufgaben allein 17. Bei den anderen Aufgaben, unter denen sich auch schwierigere finden, gehen die zur Lösung verwandten Mittel nicht über den Bereich der gewöhnlichen transzendenten Funktionen hinaus, damit nicht das rechnerische Beiwerk den physikalischen Gedanken überwuchert. So wird z. B. bei den Schwingungsaufgaben das Auftreten der elliptischen Funktionen durch die Beschränkung auf kleine Ausschläge vermieden. Rein mathematisch gehalten sind allein die Aufgaben aus der Vektorrechnung. Am interessantesten für den Chemiker ist der Abschnitt über die Wärmelehre; dort finden sich auch zwei Aufgaben über den Wärmesatz von Nernst. Besonders hervorgehoben sei noch die Mannigfaltigkeit in dem physikalischen Inhalt der einzelnen Abschnitte, die Anregung und Belehrung in angenehmer Weise verbindet.

Die Sammlung wird nicht nur für die Seminarübungen, denen sie in erster Linie dienen will, sehr wertvoll sein; sie stellt außerdem, da sie ja auch die Lösungen bringt, für den Selbstunterricht Fortgeschrittener ein sehr geeignetes und warm zu empfehlendes Hilfsmittel dar. F. Jüttner.

Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung. Von **Max Planck.** 4., abermals umgearbeitete Auflage. XII und 224 Seiten mit 6 Abbildungen. Verlag von Joh. Ambr. Barth, Leipzig 1921. Preis geh. 36 Mk., geb. 44 Mk., dazu Teuerungszuschläge.

Die besondere Bedeutung dieses grundlegenden Werkes besteht darin, daß Planck in der ersten Auflage desselben im Jahre 1906 zum ersten Male eine zusammenhängende Darstellung der 1900 von ihm geschaffenen Quantentheorie gab, die ursprünglich bekanntlich allein das Ziel verfolgte, die Versuche von Lummer und Pringsheim über die Wärmestrahlung des schwarzen Körpers zu erklären. In diesem Sinne ist das Buch bereits, als im Jahre 1913

seine zweite Auflage erschien, von dem Berichterstatter in der Z. f. Elektroch. 19, 728—729 (1913) gewürdigt worden. Indem daher auf diese Besprechung verwiesen sei, sollen hier nur die Abänderungen der gegenwärtigen 4. Auflage gegenüber der zweiten erörtert werden; die 3. Auflage stimmt übrigens völlig mit der zweiten überein.

Die beiden einleitenden Abschnitte, welche die Grundtatsachen und Definitionen sowie die Folgerungen aus der Elektrodynamik und Thermodynamik behandeln, sind bis auf kleine Verbesserungen ungeändert geblieben. Der schon in der 2. Auflage stark gekürzte Schlußabschnitt dagegen, der die irreversiblen Strahlungsvorgänge erörterte, ist jetzt, um Raum zu gewinnen, ganz fortgelassen worden; aus demselben Grunde ist auch noch im 4. Abschnitt die Darlegung der quantentheoretischen natürlichen Maßeinheiten (§ 164 der 2. Auflage) unterdrückt worden. Eine vollkommene Umarbeitung hat wiederum, ebenso wie in der 2. Auflage, das Kernstück des Werkes erfahren. Während die 1. Auflage die Quantentheorie in der 1900 entstandenen ursprünglichen Fassung als Quantenabsorption und -emission darstellte, brachte die 2. Auflage allein die 1911 von Planck aufgestellte zweite Fassung der Theorie als einer Quantenemission, wobei die Strahlungsformel in einer mit einer Nullpunktsenergie behafteten Gestalt auftrat. Die jetzige 4. Auflage berücksichtigt nun beide Formen der Theorie, wobei der Verfasser jedoch die Vorstellung einer Nullpunktsenergie nicht mehr verwendet und auch aus der zweiten Fassung die ursprüngliche Strahlungsformel gewinnt. Da die Nullpunktsenergie bereits in der physikalischen Chemie eine bedeutsame Rolle gespielt hat, ist dieser Umstand für den Chemiker von besonderem Interesse.

Jetzt möge zu den Einzelheiten übergegangen werden. Im 3. Abschnitt, der sich auf den Zusammenhang von „Entropie und Wahrscheinlichkeit" bezieht, werden jetzt die mathematischen Entwicklungen für das thermodynamische Verhalten eines Molekülsystems soweit als möglich allgemein durchgeführt, ohne daß eine Entscheidung zwischen klassischer und Quantentheorie gefällt wird; dabei spielt die Berechnung der „Zustandssumme" $\Sigma e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}$ eine maßgebende Rolle. Hierbei wird der aus der klassischen Theorie stammende Satz von Liouville, der früher (in § 126 der 2. Auflage) nur kurz gestreift und gar nicht einmal mit Namen genannt worden war, jetzt mit Recht in den Mittelpunkt der Betrachtung gerückt und ausführlich behandelt. Je nachdem, ob die in diesem Satz auftretende Integralinvariante $\int\int\int\int d\varphi_1\, d\varphi_2 \ldots d\psi_1\, d\psi_2 \ldots$, welche die Größe eines Elementargebietes darstellt, meßbar oder unmeßbar klein ist, befinden wir uns im Gebiete der Quantentheorie oder der klassischen Lehre, und die Zustandssumme ist nun diesen beiden Möglichkeiten entsprechend auszuwerten, wobei noch im nichtklassischen Falle die erwähnten Unterscheidungen zwischen der ersten und zweiten Quantenhypothese zu machen sind. Nach dieser eingehenden Vorbereitung lassen sich die Anwendungen der Theorie auf das ideale einatomige Gas, das System von Oszillatoren und das neu eingeführte System von Rotatoren (S. 139—140) außerordentlich kurz und übersichtlich erledigen. Auf die Darstellung der allgemeinen Quantentheorie mehrerer Freiheitsgrade, wie sie von Planck und Sommerfeld im Jahre 1915 geschaffen wurde, wird in dem Buche nicht eingegangen.

Der frühere 4. Abschnitt ist jetzt in zwei selbständige Abschnitte zerlegt worden, die die Ueberschriften tragen: „Energieverteilung im Normalspektrum" und „Absolute Entropie". In dem zuerst genannten, nunmehr 4. Abschnitt ist ein einleitendes Kapitel (S. 143 bis 169) über die klassische Theorie des Wärmespektrums neu hinzugefügt worden, in der sich sowohl bei Verwendung von Oszillatoren als auch von Rotatoren als Molekülmodellen stets die von Lord Rayleigh 1900 aufgestellte, nur beschränkt gültige Strahlungsformel ergibt. Im folgenden Kapitel (S. 169—188) wird die berühmte Plancksche Strahlungsformel aus der ersten Fassung der Quantentheorie abgeleitet, aber auf ganz anderem Wege als in der 1. Auflage, nämlich im Anschluß an eine wichtige Arbeit Einsteins aus dem Jahre 1917; dabei wird als drittes Molekülmodell das einfachste, von Bohr 1913 aufgestellte Atommodell neu hinzugenommen, und zwar in seiner relativtheoretischen Form (S. 170—172). Im dritten und zugleich letzten Kapitel des Abschnittes (S. 188—195) wird sodann dieselbe Plancksche Formel auch aus der zweiten Fassung der Quantentheorie in sehr kurzer Ableitung erhalten.

In dem nunmehrigen 5. Abschnitt über die „Absolute Entropie" wird zuerst die reine Hohlraumstrahlung erörtert, bei der nur stehende elektromagnetische Schwingungen in einem materiefreien Hohlraum in Betracht gezogen werden. Während in der 2. Auflage für ein solches System nur die Rayleighsche Formel im Anschluß an Jeans abgeleitet worden war, wird jetzt die entsprechende Ableitung der Planckschen Formel im Anschluß an eine Arbeit von Debye aus dem Jahre 1910 hinzugefügt (S. 201—204). Völlig neu ist das ganze nächste Kapitel über die materiellen Körper (S. 204–224), mit dem das Buch abschließt. Hier wird gemäß den beiden einschlägigen Abhandlungen von Debye aus den Jahren 1912 und 1914 die Zustandsgleichung fester Körper und damit auch die Formel für ihre Atomwärme gewonnen und anschließend die Beziehung der Quantentheorie zum Wärmesatz von Nernst klargelegt. Endlich wird noch die Berechnung der von Nernst eingeführten „chemischen Konstanten" gezeigt.

Wie man erkennt, stellt die 4. Auflage dieser Vorlesungen infolge der umfassenden Umarbeitungen und Erweiterungen, die der Verfasser vorgenommen hat, beinahe ein neues Werk dar. Trotzdem ist seine wertvolle Eigenart insofern gewahrt worden, als es nicht zu einem vollständigen Handbuch der Quantenlehre geworden, sondern auch weiter auf die der ursprünglichen historischen Entwicklung entsprechenden Hauptpunkte beschränkt geblieben ist. Dabei hat durch die Neugestaltung die Klarheit in der Entwicklung der begrifflichen Zusammenhänge ganz außerordentlich zugenommen. So wird jeder Physiker oder Chemiker, der auf streng wissenschaftlichen Wegen in das weite und an Rätselwesen noch so reiche Land der Quanten eindringen und vor allem seine von der Forschung zuerst erblickten und aufgesuchten Gipfel kennenlernen will, in diesem Originalwerk des großen Entdeckers dieses Gebietes den besten Führer finden. F. Jüttner.

Theorie der Elektrizität. Von M. Abraham.

I. Bd. Einführung in die Maxwellsche Theorie der Elektrizität. Mit einem einleitenden Abschnitt über das Rechnen mit Vektorgrößen in der Physik. Von A. Föppl 6., umgearbeitete Auflage, herausgegeben von M. Abraham. VIII und 390 Seiten mit 11 Figuren im Text. 1921. Preis geh. 23 Mk., geb. 26 Mk., dazu Teuerungszuschläge.

II. Bd.: Elektromagnetische Theorie der Strahlung. 4. Auflage. VIII und 394 Seiten mit 11 Abbildungen im Text. 1920. Preis geh. 22 Mk., geb. 25.60 Mk., dazu Teuerungszuschläge. Verlag von B. G. Teubner, Leipzig und Berlin.

Das ausgezeichnete zweibändige Werk von Abraham über die Theorie der Elektrizität liegt nunmehr wieder in neuer Auflage vollständig vor. Der erste Band ist gegenüber der an diesem Orte schon besprochenen, 1918 erschienenen 5. Auflage im wesentlichen unverändert geblieben. Die letzte Auflage des zweiten Bandes, die dritte, lag schon länger zurück, da sie aus dem Jahre 1914 herrührte. Weil dieser Band in unserer Zeit

schrift wohl noch nicht beurteilt worden ist, soll dies jetzt bei Gelegenheit des Erscheinens seiner 4. Auflage nachgeholt werden. Zuerst möge ausgesprochen werden, daß der Band stets als das führende Lehrbuch der Lorentzschen Elektronentheorie gegolten hat. Er wurde in erster Auflage im Jahre 1905 veröffentlicht, und zwar war er damals schon im März abgeschlossen worden, also noch kurz vor dem Erscheinen der beiden Arbeiten von Poincaré und Einstein, durch die die spezielle Relativitätstheorie ihre eigentliche Begründung erfuhr. Jetzt berücksichtigt der Verfasser in seinem Buche auch die Relativitätstheorie, allerdings erst im Schlußkapitel (S. 350—390). Hier trägt er nämlich seine eigene, im Jahre 1912 im Anschluß an Einsteins Arbeiten aufgestellte Theorie vor, in der die Lichtgeschwindigkeit die Rolle des Schwerepotentials spielt; auf die allgemeine Relativitätstheorie von Einstein geht er jedoch nicht ein. Auch die Quantentheorie wird in dem Bande nur gestreift, so bei der Besprechung des Modells einer Lichtquelle (S. 66—68) und der Zeeman-Erscheinung (S. 74), ferner des Elementarmomentes eines Magnetons (S. 267) und endlich der Planckschen Strahlungsformel (S. 339—341). Indem so die 1905 als maßgebend angenommenen Gesichtspunkte und die damals gewählte Einteilung des Stoffes im wesentlichen beibehalten wurden, liegt die Bedeutung des Bandes auch jetzt in der schönen und lichtvollen Darstellung der klassischen Theorie von Lorentz, und auch das Gesamtwerk kann am besten als ein Lehrbuch der klassischen Maxwell-Lorentzschen Elektrizitätslehre charakterisiert werden. Als solches wird das hervorragende Werk besonders für den physikalischen Unterricht an den Universitäten stets von außerordentlichem Werte sein. F. Jüttner.

Lehrbuch der Physik. Von E. Grimsehl. Zum Gebrauche beim Unterricht, bei akademischen Vorlesungen und zum Selbststudium. In zwei Bänden. Herausgegeben von W. Hillers unter Mitarbeit von H. Starke. Verlag von B. G. Teubner, Leipzig und Berlin.

I. Bd.: Mechanik, Wärmelehre, Akustik und Optik. 5. vermehrte und verbesserte Auflage. XVI und 1029 Seiten mit 1049 Figuren im Text, 10 Figuren auf 2 farbigen Tafeln und 1 Titelbild. 1921. Preis geh. 32 Mk., geb. 38 Mk., dazu Teuerungszuschläge.

II. Bd.: Magnetismus und Elektrizität. 4. vermehrte und verbesserte Auflage. VIII und 634 Seiten mit 548 Figuren im Text. 1920. Preis geh. 22 Mk., geb. 26 Mk., dazu Teuerungszuschläge.

Das vorliegende Lehrbuch der Physik ist aus dem Unterrichte Grimsehls an einer Hamburger Oberrealschule hervorgegangen und umfaßte bei seinem ersten Erscheinen im Jahre 1909 nur einen, allerdings sehr starken Band. Da es sich infolge der bekannten hervorragenden Experimentierkunst seines Verfassers dadurch auszeichnete, daß alle Begriffsentwicklungen an sehr anschauliche, vielfach von Grimsehl selbst herrührende Versuche angeschlossen wurden, gewann es sehr bald einen großen Leserkreis, aber wegen seiner für die Schule zu großen Ausführlichkeit vor allem im Kreise der Studenten. Daher paßte der Verfasser sein Buch nunmehr den Bedürfnissen der Universitäten und Technischen Hochschulen immer mehr an und erweiterte es so erheblich, daß es schon in der 3. Auflage im Jahre 1914 in zwei Bände zerlegt werden mußte. Leider sollte es jedoch dem Verfasser nicht mehr beschieden sein, sein schon so viel verbreitetes Buch auch in der Folge selbst weiter auszarbeiten zu können; er starb nämlich am 30. Oktober 1914 bei Langemark als Führer seiner Kompagnie den Heldentod. In den nach Beendigung des Weltkrieges entstandenen Auflagen gestaltete nun der neue Herausgeber W. Hillers das Werk unter Mitarbeit von H. Starke in der schon angegebenen Richtung weiter um, so daß es nunmehr ganz als ein Hochschullehrbuch der Physik anzusehen ist, und zwar wäre es genauer als ein Lehrbuch der Experimentalphysik mit erheblichem theoretischen Einschlage zu kennzeichnen. Dementsprechend wird in methodischer Hinsicht von den Elementen der Differential- und Integralrechnung jetzt noch mehr als früher Gebrauch gemacht, falls es zur klaren Darstellung oder zur Vermeidung schwieriger elementarer Ableitungen erforderlich oder zweckmäßig ist. In inhaltlicher Beziehung sind jetzt ferner in den neuen Auflagen die beiden großen Theorien der gegenwärtigen Physik, die Relativitäts- wie die Quantentheorie, berücksichtigt worden. Die Ausführungen über die erstgenannte umfassen allerdings nur wenige Seiten (I, S. 87 u. 89; II, S. 487, 488, 604 u. 605; an der letzten Stelle ist die Darstellung übrigens historisch teilweise unrichtig, da H. Poincaré nicht berücksichtigt worden ist). Die betreffenden relativ-theoretischen Darlegungen beschränken sich dabei, anders als das Vorwort erwarten läßt, auf allgemeine Andeutungen, deren Wert für den Lernenden sehr begrenzt ist; z. B. wird gar nicht einmal bis zu der Lorentz-Transformation vorgedrungen, die doch im Mittelpunkt der speziellen Relativtheorie steht und für deren wirkliches Verständnis unentbehrlich ist. Mit der Quantentheorie befassen sich ebenfalls nur wenige Abschnitte, nämlich ein Paragraph in der kinetischen Wärmetheorie (I, § 175, S. 524—529) und ein weiterer in der Strahlungslehre (I, § 362, S. 975—984). An beiden Stellen wird die Plancksche Strahlungsformel abgeleitet, und zwar auf zwei wesentlich verschiedene Weisen. Als eine sehr wichtige Anwendung der Quantentheorie wird ferner das Bohrsche Atommodell besprochen (II, S. 466—473). Von den klassischen Theorien der Physik wird die gewöhnliche kinetische Wärmetheorie (I, S. 507 ff.) und im Anschluß an sie der Zusammenhang von Entropie und Wahrscheinlichkeit eines Zustandes nach Boltzmann dargelegt, wobei auch die Brownsche Bewegung (I, S. 531—538) eine ausführliche Erörterung erfährt. Die elektromagnetischen Feldgleichungen von Maxwell werden ebenfalls kurz vorgeführt (II, S. 547), und auch die Elektronentheorie findet Berücksichtigung. Ferner wird die neuere Theorie der Röntgenstrahlen eingehend behandelt (II, S. 445—466).

Aber nicht nur auf die theoretische Vertiefung, sondern auch auf die technischen Anwendungen wird in dem Werke großer Wert gelegt. So werden z. B. genau besprochen die Turbinen, das Flugproblem und auch die neuen Methoden der drahtlosen Telegraphie, die auf den Verstärkerröhren und den Röhrensendern beruhen (II, S. 584—587).

Zu begrüßen sind ferner die zahlreichen geschichtlichen und biographischen Anmerkungen, die besonders für den Anfänger wertvoll sind, und der sehr brauchbare physikalische und mathematische Tabellenanhang am Schlusse jedes Bandes.

Wenn das Buch infolge der besprochenen Aenderungen auch nicht mehr so anschaulich und leicht verständlich gehalten ist wie früher, so hat es doch seine klare, fesselnde und anregende Art bewahrt. Auch sind seine theoretischen Darlegungen sehr viel elementarer beschaffen, als es in den Lehrbüchern der theoretischen Physik der Fall zu sein pflegt. So ist das Werk, da es in gewisser Weise zwischen den experimentellen und theoretischen Lehrbüchern die Mitte hält, für die Einführung in die wissenschaftliche Physik sehr geeignet.

F. Jüttner.

Einführung in die theoretische Physik. In zwei Bänden. Von Clemens Schaefer. Zweiten Bandes erster Teil: Theorie der Wärme, molekular-kinetische Theorie der Materie. X und 562 Seiten mit 71 Figuren im Text. Vereinigung wissenschaftlicher Verleger, Walter de Gruyter & Co., Berlin, 1921. Preis geh. 75 Mk., geb. 85 Mk., dazu Teuerungszuschlag.

Von der ausgezeichneten „Einführung in die theoretische Physik" von Cl. Schaefer, deren erster Band

in der Z. f. Elektroch. 26, 302—303 (1920) bereits ausführlich von dem unterzeichneten Berichterstatter gewürdigt worden ist, ist nunmehr ein weiterer Teilband erschienen. Die hohen Erwartungen, mit denen man der Fortsetzung des Werkes entgegensehen mußte, sind durch den neuen Band vollkommen erfüllt worden. Denn in ihm zeigt sich in noch höherem Maße, als dies in dem ersten, die Mechanik behandelnden Teile der Natur der Sache nach möglich war, der völlig moderne Charakter des Werkes, das auch recht junge und teilweise noch unabgeschlossene Gebiete der Physik in abgerundeter, lehrbuchmäßig verarbeiteter Darstellung vorführt.

Der Band zerfällt in zwei Hauptabschnitte. Der erste behandelt die phänomenologische Theorie der Wärme, d. h. die Theorie der Wärmeleitung (S. 10—69) und die Thermodynamik (S. 70—319), der zweite die kinetisch-statistische Theorie der Wärme, d. h. die elementare kinetische Gastheorie (S. 323—390), den Zusammenhang zwischen Entropie und Wahrscheinlichkeit (S. 391—418), die statistische Mechanik (S. 419—492) und das Eingreifen der Quantentheorie (S. 493—555).

Auch der Chemiker wird diesem wärmetheoretischen Buche großes Interesse entgegenbringen, da er in ihm seine besonderen Bedürfnisse durchaus berücksichtigt findet, soweit er dies in einem wesentlich physikalischen Werke beanspruchen darf. So werden chemische Reaktionen mittels des ersten Hauptsatzes behandelt, und die dargestellten Anwendungen des zweiten Hauptsatzes betreffen vor allem die Aggregatzustandsänderungen und die verdünnten Lösungen, also Hauptgegenstände der physikalischen Chemie. Ein besonderes Kapitel erörtert ferner die chemische Affinität und den Wärmesatz von Nernst (S. 287—319). In dem quantentheoretischen Schlußabschnitt endlich wird die Theorie der spezifischen Wärme fester Körper nach Einstein und Debye sowie der spezifischen Wärme der Gase nach Nernst und Bjerrum gegeben und im Anschluß daran die Berechnung der chemischen Konstanten und die Gasentartung bei tiefen Temperaturen behandelt. Von Einzelheiten sei noch die Theorie der Brownschen Bewegung hervorgehoben, die dem Abschnitt über die statistische Mechanik eingefügt ist.

Alle behandelten Stoffgebiete werden in einer klaren und wohldurchdachten Darstellung vorgetragen, die zugleich sehr ausführlich und daher leicht verständlich ist. Der besprochene Band zeichnet sich demgemäß ebenso wie die früheren Schriften des Verfassers durch seine angenehme Lesbarkeit besonders aus. So bildet der Band, dessen hoher sachlicher Wert auf der modernen Stoffauswahl und den zugrunde gelegten modernen Auffassungen beruht, ein besonders für den Universitätsunterricht sehr warm zu empfehlendes Lehrbuch der Wärmetheorie, das auch zugleich unabhängig von den übrigen Bänden des Werkes als selbständiges Ganzes benutzbar ist. F. Jüttner.

HOCHSCHUL- UND PERSONALNACHRICHTEN U. A.

Aachen (Technische Hochschule). Prof. Dr. O. Hönigschmid, München, hat einen Ruf als Nachfolger von Geh.-Rat Prof. Classen erhalten.

Berlin (Physikalisch-Technische Reichsanstalt) Geh.-Rat Prof. Dr. Nernst ist als Nachfolger von Geh.-Rat Prof. Dr. E. Warburg in Aussicht genommen. — Baurat E. Hausbrand ist gestorben. — Dr. K. Herrmann, Dr. E. Lehmann und Dr. A. Schaarschmidt wurden zu a. o. Professoren ernannt. — Dr. H. Kühl wurde ein Lehrauftrag für Zementuntersuchung und Zementforschung erteilt. — (Staatliches Materialprüfungsamt.) Prof. Dr.-Ing. A. Fischer, Aachen, wurde als Nachfolger des Geh. Reg.-Rats Prof. J. Rothe zum Vorsteher der Abteilung für Chemie berufen. — (Technische Hochschule.) Prof. Dr. S. Hilpert wurde zum Honorarprofessor ernannt. — (Universität.) a. o. Prof. Dr. A. Stock wurde zum o. Professor ernannt.

Braunschweig (Technische Hochschule). Generaldirektor von der Porten von den Vereinigten Aluminium-Werken, A.-G. Lautawerk, wurde zum Dr.-Ing e. h. ernannt.

Bologna (Universität). Senator Professor Giacomo Ciamician ist gestorben.

Bonn (Universität). Prof. Dr. P. Pfeiffer hat den Ruf als Nachfolger des Geh.-Rat R. Anschütz angenommen.

Breslau (Technische Hochschule). Generaldirektor H. Bie wurde zum Ehrendoktor ernannt. — Generaldirektor A. Thiele wurde die Würde eines Dr.-Ing. e. h. verliehen.

Brünn (Universität). Prof. Dr. J. V. Dubsky, Groningen, wurde zum o. Professor für analytische Chemie ernannt.

Dresden (Technische Hochschule). Dr. M. Bergmann, Berlin, wurde als Honorarprofessor in den Lehrkörper aufgenommen und zum Direktor des Instituts für Lederforschung gewählt.

Frankfurt (Universität) o. ö. Prof. Dr. E. Ebler ist gestorben. — F. Springer, Mitinhaber der Verlagsbuchhandlung J. Springer, Berlin, wurde wegen seiner Verdienste um die medizinische Publizistik zum Dr. med. h. c. ernannt.

Göttingen (Gesellschaft der Wissenschaften). Prof. Dr. K. Neuberg, Berlin, und Prof. Dr. Richard Lorenz, Frankfurt a. M., wurden zu korrespondierenden Mitgliedern gewählt. — (Universität.) Dr. R. Wintgen und Dr. H. Wienhaus wurden zu a. o. Professoren ernannt.

Heidelberg (Universität). Wirkl. Geh. Reg.-Rat Dr. K. Engler, Karlsruhe, wurde zum Ehrendoktor der Naturwissenschaften ernannt. — Prof. Dr. E. Müller, Köln, erhielt einen Ruf als Nachfolger des verstorbenen Professor E. Knoevenagel.

Jena (Universität). Dr. P. Hirsch wurde zum a. o. Professor ernannt.

Karlsruhe (Technische Hochschule). Verlagsbuchhändler Dr.-Ing. e. h. Fr. Springer wurde zum Ehrenbürger ernannt. — Prof. Dr. A. Stock, Berlin, hat einen Ruf als Nachfolger von Prof. Dr. P. Pfeiffer erhalten.

Leipzig. Prof. Dr. Rassow hat die Redaktion der „Zeitschrift für angewandte Chemie" niedergelegt. Sein Nachfolger wurde Prof. Dr. A. Binz.

Marburg (Universität). Dr. Reißert wurde zum a. o. Professor ernannt.

New York (Chem. Laboratorium des College). Dr. Ch. Baskerville ist gestorben.

Wien. Prof. Dr. von Braun hat einen Ruf als Nachfolger von Prof. Dr. Schlenck erhalten.

Zürich. Prof. Dr. E. Rüst hat die Redaktion der „Schweizerischen Chemiker-Zeitung" niedergelegt. Sein Nachfolger wurde Dr. Ebert. — Dr. R. Brandeis, der Erfinder des Aussiger Glockenverfahrens, ist gestorben.

Vorlesungen im W.-S. 1921/22.

Erlangen (Universität). F. Henrich: Gasanalyse und Elektroanalyse; Theoretische Chemie.

Freiburg (Universität). Friedrich: Elektrizitätsleitung in Gasen. — Königsberger: Relativitätstheorie (allgemeinverständlich); Relativitätstheorie (Ergänzungen für Fortgeschrittene). — Meyer: Physikalische Chemie; Photographie mit Demonstrationen und Uebungen; Spektralanalyse; Physikalisch-chemisches Praktikum; Selbständige physikalisch-chemische Arbeiten.

Jena (Universität). Hirsch: Chemie und physikalische Chemie der Eiweißkörper; Einführung in die Kolloidchemie. — Schumann: Technische Thermodynamik.



Kiel (Universität). Höber: Physiologie der animalen Funktionen — mit Meyerhof: Physiologisches Praktikum, physikalisch-physiologischer Teil und chemisch-physiologischer Teil — Preuner: Physikalisch-chemische Arbeitsmethoden; Physikalisch-chemisches Praktikum. — Schmidt: Kinetische Gastheorie.

Münster (Universität) Ley: Ausgewählte Kapitel aus der anorganischen Chemie; Kolloidchemie mit Demonstrationen; Physikalisch-chemisches Praktikum. · Schenck: Allgemeine und anorganische Experimentalchemie; Chemisches Praktikum; — mit Ley: Chemisches Kolloquium.

Zürich (Eidgenössische Technische Hochschule). Treadwell: Analytische Chemie; Analytisches Praktikum — Baur: Physikalische Chemie; Technische Elektrochemie; Repetitorium; Physikalisch-chemisches Praktikum, Elektrochemisches Praktikum. — Debye: Ionen und Elektronen.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Erster Vorsitzender: Geh. Hofrat Prof. Dr. Dr.-Ing. h. c. F. Foerster, Dresden-A., Hohestraße 46.

Zweiter Vorsitzender: Geh. Hofrat Prof. Dr. Karl Elbs, Gießen, Frankfurter Straße 50.

Schatzmeister: Dr. Max Buchner, Hannover-Kleefeld, Schellingstraße 1.

Geschäftsführer: Prof. Dr. Julius Wagner, Leipzig, Mozartstraße 7; erkrankt. Vertreter: Privatdozent Dr. Fr. Hein, Leipzig, Talstraße 7, II.

Hauptversammlung 1922.

Nach Beschluß der vorjährigen Hauptversammlung soll die diesjährige Tagung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft im Rahmen der Hundertjahrfeier der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Aerzte zu Leipzig (18.—24. September 1922) abgehalten werden. Die Deutsche Bunsen-Gesellschaft vertritt dabei gemeinsam mit Herrn Geheimrat Le Blanc die Abteilung der physikalischen Chemie.

Als besondere Versammlungstage der Deutschen Bunsen-Gesellschaft sind

Donnerstag, der 21. September, und Freitag, der 22. September,

vorgesehen. Im Sinne der Ziele der Naturforscherversammlung sollen zu diesen Sitzungen auch andere Abteilungen insbesondere die Abteilung Chemie, eingeladen werden.

Anmeldungen zu den Vorträgen sind mit Angabe der voraussichtlichen Vortragsdauer und des experimentellen Bedarfes an die Geschäftsstelle der Gesellschaft, Leipzig, Talstraße 7, II, zu richten. Da die endgültige Tagesordnung bereits Ende Juni der Hauptgeschäftsstelle der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Aerzte bekanntgegeben werden muß, wird dringend gebeten, die Vorträge bis längstens 15. Juni anzumelden, später eingehende Meldungen können nicht berücksichtigt werden.

Nähere Mitteilungen über die Tagesordnung der Versammlung werden später gegeben werden.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäß § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen usw., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 31. März einschließlich) zu erheben.

Nr. 1758. Manchot, Dr. Wilhelm, Professor an der Technischen Hochschule München; durch Franz Hein.

„ 1759. Verkaufsvereinigung Göttinger Werkstätten für Feinmechanik, Optik und Elektrotechnik, Göttingen; durch Franz Hein.

„ 1760. Thiessen, Adolf, cand. chem., Göttingen, Weender Str. 5; durch Rich. Zsigmondy.

„ 1761. Fuchs Otto, Dr. Ing., Wollmatingen bei Konstanz, Gottlieberstraße 8; durch Holzverkohlungs-Industrie-Aktiengesellschaft.

„ 1762. Kuhn, Dr. Alfred, Leipzig, Hohenzollernstraße 12, I; durch Karl Drucker.

„ 1763. Henninger, Dr W., Frankfurt a. M., Robert-Mayer-Straße 34, III; durch W. Fraenkel.

„ 1764. Fischer, Ing. Rudolf, Assistent an der Lehrkanzel für chemische Technologie anorganischer Stoffe der Deutschen Technischen Hochschule in Prag; durch Fritz Goldschmied.

„ 1765. Staats- und Universitätsbibliothek, Hamburg 1, Speersort; durch Franz Hein.

„ 1766. Rabald, Erich, stud. chem., Leipzig, Waldstraße 39; durch Fr.-Vinc. von Hahn.

„ 1767. Steiner, Anna, stud. chem., Leipzig, Elisenstraße 43, I; durch Fr.-Vinc. von Hahn.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 1801. Kranz, Friedrich, Dipl.-Ing., Hannover, Callinstraße 5.

Nr. 1802. Physikalisch-Technische Reichsanstalt, Charlottenburg, Marchstraße 25 b.

„ 1803. Schmitt, Karl Otto, cand. chem., Leipzig-Co., Südstraße 80, II.

„ 1804. Staatliche Porzellan-Manufaktur, Berlin NW 23, Wegelystraße.

„ 1805. Cahn, Franz, cand. chem., Leipzig, Linnéstraße 7, I.

„ 1806. Horovitz, Dr. Karl, Assistent am I. Physikal. Inst. d. Universität Wien, Wien IX, Boltzmanngasse 5.

„ 1807. Griesbach, Dr. Robert, Chemiker, Ludwigshafen a. Rh.

„ 1808. Deutsche Sprengstoff-A.-G., Hamburg I, Europahaus.

„ 1809. Sickel, Helmut, stud. chem., Leipzig-Schleussig, Rödelstraße 9.

„ 1810. Müller, N. L., Dr., Chefchemiker der Bosnischen Elektrizitäts-Aktiengesellschaft, Jajce.

„ 1811. Schubert, Eduard, cand. chem., Leipzig-Gohlis, Pariser Straße 1.

„ 1812. Grünthal, Emanuel, cand. chem., Berlin W 30, Landshuter Straße 17.

„ 1813. Cassel, Dr. phil. Hans, Charlottenburg, Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule zu Berlin-Charlottenburg.

„ 1814. Röhre, Kurt, cand. chem., Leipzig, Fockestraße 1.

„ 1815. Kayser, Ludwig, cand. chem., Leipzig, Elisenstraße 92, III.

„ 1816. Wacker, Dr. Wolfgang, Burghausen.

Adressenänderungen.

Nr. 1153. Bergius, Dr. Friedrich, Generaldirektor, jetzt: Heidelberg, Albert-Ueberle-Straße 5.

„ 1784. Weigand, stud. chem. Rudolf, Leipzig, jetzt Nostizstraße 55, II, r.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Prof. Dr. Paul Askenasy, Karlsruhe (Baden).
Verlag „Chemie" Leipzig, Nürnberger Straße 48.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE
UND ANGEWANDTE PHYSIKALISCHE CHEMIE.

Z. f. Elektroch. Bd. **28.** 1. April 1922. Nr. 7/8 (S. 161—192.)

ÜBER MOLEKÜL- UND IONENHYDRATE.

Von *Robert Fricke.*

INHALT.

Das Problem der Anlagerung von Wasser an sonst in sich abgesättigte Verbindungen, d. h zunächst das Vorhandensein von sogenannten Kristallwasserverbindungen hat das Interesse der Chemiker erregt, solange derartige Körper bekannt sind. Es erübrigt sich wohl, an dieser Stelle Beispiele aus der sehr großen Reihe von Substanzen anzuführen, in denen das Wasser in bestimmten stochiometrischen Verhältnissen gebunden ist. Die Art der Bindung des Kristallwassers in diesen Körpern war lange Zeit vollkommen unklar (wenn man sich nicht etwa mit der Erklärung begnügen wollte, daß es sich hier um Komplexbindung handele) und erscheint erst in allerneuester Zeit, wie weiter unten zu besprechen ist, in ein helleres Licht gerückt. Dafür ist die Untersuchung der quantitativen Zusammensetzung dieser Stoffe, wie allgemein bekannt, zumeist recht einfach.

Nicht so bequem liegen die Verhältnisse in wäßriger Lösung, sei es nun, daß dort infolge des Wasserüberschusses höhere Hydrate ganzer Moleküle zu erwarten sind, als in reinem Zustande bei der betreffenden Temperatur, oder handle es sich um die Bestimmung der Zusammensetzung von Ionenhydraten, auf deren Vorhandensein man aus vielen Erscheinungen schließen muß und die ebenfalls lange schon das Objekt vieler scharfsinniger und fleißiger Untersuchungen sind[1]). Auch dieses Problem ist erst in allerneuester Zeit durch die Ergebnisse der Forschungen über den Bau der Atome und Moleküle seiner Lösung recht nahe gekommen.

I. Kristallwasserverbindungen.

Über die Kristallwasserverbindungen sei kurz folgendes in die Erinnerung zurückgerufen: Es ist bekannt, daß die Wasseranlagerung in Kristallen (von eingeschlossener Mutterlauge ist natürlich hier abzusehen) ein exothermer Vorgang ist. Infolgedessen sind die Beständigkeitsgebiete der festen Hydrate so gelegen, daß bei bestimmtem Druck oberhalb einer bestimmten Temperatur eine Wasserabgabe stattfindet, wobei entweder ein wasserärmeres Hydrat oder die vollkommen kristallwasserfreie Verbindung sich bilden. Diese Verhältnisse hängen in eindeutiger Weise mit den betr. Dampfdrucken zusammen und lassen sich, da Hydrate im Gleichgewicht mit einer wasserärmeren Form univariante Systeme bilden, zweckmäßig nach der Phasenregel verfolgen.

Das bekannteste Beispiel ist hier wohl die oberhalb 33^0 erfolgende Umwandlung von $Na_2SO_4 - 10\,H_2O$ in wasserfreies Glaubersalz und Wasser. Auch die Untersuchung von nur bei tiefen Temperaturen beständigen kristallisierten Hydraten bildet nicht die geringste Schwierigkeit[2]).

Ohne weiter auf die hier vorliegenden, analytisch relativ sehr einfachen Verhältnisse einzugehen, möchte ich nur kurz noch einiges über die verschiedene Reichhaltigkeit der Salze an Kristallwasser in Abhängigkeit von der Natur ihrer Komponenten anführen. Schon vor einer Reihe von Jahren wurde von Abegg und Bodländer[3]) eine im großen und ganzen zutreffende Regel aufgestellt, die besagt, daß die Neigung dissoziationsfähiger Stoffe zur Bildung komplexer Verbindungen sich mit abnehmender Elektroaffinität der aufbauenden Ionen (beurteilt nach der Spannungsreihe) vermehrt. Besonders weisen die beiden Forscher in diesem Zusammenhange auch auf die Kristallwasserverbindungen hin, deren Wasser sie als komplex gebunden auffassen. In der Tat findet sich hier ein ganz offenbarer Zusammenhang zwischen dem Wasserreichtum des betr. Salzes und der Elektroaffinität seiner Aufbaustoffe. Betrachtet man Salze mit gleichem Anion und wechselnden Kationen,

so zeigt sich, daß die stark elektroaffinen Alkalisalze relativ kristallwasserarm auftreten, die Salze der Erdalkalien bekanntlich schon einen viel größeren Wassergehalt aufweisen, während z. B. die Aluminium-, Ferri- und Chromsalze besonders wasserreich sind.

Beobachtet man andererseits Salze mit gleichem Kation und wechselnden Anionen, so findet man, daß die mit dem stark elektroaffinen NO_3-Ion ausgestatteten Nitrate relativ wasserarm sind, während mit steigendem Wassergehalt hierauf die Chloride, Bromide, Jodide und Sulfate folgen. Die aufgestellte Regel trifft nur im allgemeinen zu und zeigt bemerkenswerte Ausnahmen, wie z. B. die Stellung der Sulfate unter den wasserreichsten Salzen zeigt, während das SO_4-Ion eine größere Zersetzungsspannung zeigt (+1,9), als Cl (+1,353), Br (+0,993) und J (+0,520). Doch ist als besonders interessant dabei zu bemerken, daß auch die aus anderen, weiter unten zu besprechenden Versuchen sich ergebende Hydratationsreihenfolge der Ionen in wäßriger Lösung mit der von Abegg und Bodländer zusammengestellten Reihenfolge des Kristallwasserreichtums von Salzen weitgehende Übereinstimmung zeigt, was sehr zugunsten des von diesen Forschern angenommenen direkten Zusammenhanges zwischen Kristallwasserreichtum und Ionenhydratation spricht. Wir werden weiter unten sehen, daß ein solcher Zusammenhang heute als gesichert gelten darf.

II. Molekülhydrate in wäßriger Lösung.

Nicht so einfach wie bei diesen kristallisierenden Hydraten liegen die Verhältnisse bei solchen Molekülhydraten, die man wegen ihrer Unbeständigkeit in reinem Zustande nur in wäßriger Lösung zu untersuchen imstande ist.

1. Die bisher zuverlässigste und angenehmste Methode, die auch zur Orientierung über das Vorhandensein von in reinem Zustande durchaus beständigen Hydraten oft wertvolle Dienste leistet, ist hier ohne Zweifel die Feststellung der Löslichkeitskurve des betreffenden Stoffes in Abhängigkeit von der Temperatur. Die erhaltenen Kurven sind Schmelzpunkskurven[4]) und die Zusammensetzung von in der Lösung auftretenden Hydraten wird durch die Lage entsprechender Temperaturmaxima bei den betreffenden Zusammensetzungen der Wasser-Salzmischungen angegeben. Die Höhe des Temperaturmaximums ist in bekannter Weise als Schmelztemperatur des vorliegenden reinen Hydrates aufzufassen. Als eine klassische Untersuchung dieser Art möchte ich die Arbeit von Roozeboom[5]) über die Hydrate des Eisenchlorids anführen, dem es auf diese Weise gelang, außer dem bereits bekannten $Fe_2Cl_6 \cdot 12 H_2O$ noch die Hydrate $Fe_2Cl_6 - 7 H_2O$, $Fe_2Cl_6 - 5 H_2O$ und $Fe_2Cl_6 - 4 H_2O$ sicher festzustellen.

Die bei dieser Methode für die Hydrate erhaltenen Maxima sind entweder sehr stumpf oder es kommt überhaupt nicht zur Ausbildung eines Maximums, sondern nur zu der eines Knickpunktes, d. h. also, die Hydrate pflegen unter mehr oder weniger großem Zerfall zu schmelzen. Bei diesem Zerfall entsteht zu einem bestimmten Bruchteil des vorliegenden das nächste wasserärmere Hydrat, oder, wenn ein solches nicht vorhanden, wasserfreies Salz und Wasser. Eine vermehrte Bildung von Ionen beim Schmelzpunkt ist wahrscheinlich, weniger wegen der durch das Schmelzwasser auftretenden „Verdünnung", als vor allem in Anbetracht dessen, daß die Ionisierung, wenn man sie allein ohne die sie begleitende, positiv wärmegetönte Hydratisierung betrachtet, ein endothermer Prozeß mit negativer Wärmetönung ist, der demnach durch Wärmezufuhr begünstigt werden muß.

Riesenfeld, auf dessen wertvolle Arbeiten über Ionenhydratation wir weiter unten noch zu sprechen kommen, hat mit Milchsack zusammen ebenfalls eine Reihe solcher Löslichkeitskurven untersucht[6]) (für die Nitrate von Mg, Mn, Zn, Co, Ni, Cu, Cd, Li und die Chloride von Ca und Mg). Er extrapolierte die geraden Kurventeile, um spitze Maxima mit den idealen Schmelztemperaturen zu erhalten und suchte aus der Temperaturerniedrigung der experimentell erhaltenen Maxima gegen die idealen den Gehalt der Hydrate an freiem Wasser und wasserärmerem Salz bei der Schmelztemperatur zu ermitteln. Bei seinen Berechnungen machte er aber die Annahme, daß der Zerfall der untersuchten Salze in die Ionen bei der Schmelztemperatur zu vernachlässigen sei, eine Anschauung, die sich mit unseren heutigen Kenntnissen über den Dissoziationsgrad in konzentrierten Salzlösungen nur mehr schwer vereinbaren läßt[7]) und den quantitativen Wert seiner im übrigen sehr interessanten Berechnungen vermindert.

Die übrigen Methoden zur Untersuchung von Molekülhydraten in wäßriger Lösung, deren eine große Anzahl existiert, haben sich sämtlich bisher nicht als auch nur annähernd so zuverlässig erwiesen, wie die Untersuchung von Löslichkeitskurven fester Stoffe (= Schmelzpunktkurven). Es geht das aus der Verschiedenheit der dabei erhaltenen Resultate hervor. Trotzdem sind sie unentbehrlich, da es eine große Anzahl von Stoffen gibt, für die die Aufnahme einer derartigen Löslichkeitskurve in Wasser unmöglich ist, sei es nun, daß die betreffenden Substanzen leicht übersättigte und schlecht ins Lösungsgewicht zu bringende Lösungen bilden, wie viele Zuckerarten, sei es, daß es sich um die Untersuchung von Hydraten bei der betr. Temperatur flüssiger oder gasförmiger Stoffe handelt.

Folgende Verfahren seien hier angeführt:

2. Das Nächstliegende wird in solchem Falle der Versuch sein, aus der Verminderung des Dampfdruckes des betreffenden Systems über die bei entsprechenden idealen Lösungen zu erwartenden Werte hinaus Schlüsse auf die Stärke der Hydra-



tisierung zu ziehen, und es fehlt hier in der Tat nicht an unmittelbaren und mittelbaren Versuchen.

Was zunächst die ersteren angeht, so entwickelte z. B. Callendar[8]) im Jahre 1908 eine Theorie über den Zusammenhang zwischen Dampfdruck und Hydratation (resp. Solvatation in nichtwäßrigen Lösungen). Auch besprach er ausführlich die Theorie der bequemsten Formen der Dampfdruckmessung auch in diesem Falle, d. h. der Gefrier- und Siedemethoden.

(Die im folgenden besprochenen Untersuchungen über Hydrate in wäßriger Lösung werden natürlich alle schon durch die Hydratation der Ionen beeinflußt.)

Bousfield[9]) stellte Betrachtungen in derselben Richtung über Zusammenhänge zwischen Dampfdruck, osmotischen Daten und Hydratation an und berechnete für Rohrzucker n (n = Anzahl der an ein Molekül gelösten Stoffes gebundenen Moleküle H_2O) = 6 und für Monosen n-Werte zwischen 2 und 3.

Direkte Dampfdruckbestimmungen von Lösungen wurden z. B. ausgeführt von Dieterici[10]), Smits[11]) und anderen.

Mehr als diese unmittelbaren Methoden der Dampfdruckbestimmung wurden zur Untersuchung der Hydrate die mittelbaren verwandt, d. h. Bestimmungen der Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung. Schon im Jahre 1888 wies der Entdecker der elektrolytischen Dissoziation, Arrhenius[12]), darauf hin, daß die Gefrierpunkte von Salzlösungen sich mit zunehmender Konzentration der Dissoziatiostheorie nicht anpassen, indem nämlich von einer bestimmten zunehmenden Konzentration an die molekulare Depression, statt der abnehmenden Dissoziation entsprechend weiter abzunehmen, wieder zunimmt. Man beobachtet also bei Salzlösungen in einem bestimmten Konzentrationsgebiet (meist zwischen 0,1 bis 0,5 normal) ein Minimum der molekularen Gefrierpunktsdepression[13]).

Bei nicht ionisierenden hydratisierten Stoffen, z. B. Rohrzucker, beobachtet man entsprechend bei höheren Konzentrationen ein stärkeres Ansteigen der Gefrierdepression, als an sich der Konzentrationszunahme in diesen Gebieten entspricht.

Diese Erscheinung kann nur in folgender Weise erklärt werden: Von einer gewissen Konzentration an macht sich die Hydratation des betr. gelösten Stoffes, resp. bei Salzen der Ionen so geltend, daß die Konzentration der Lösung in praxi merklich größer ist, als man nach der gewöhnlichen Konzentrationsberechnung erwarten sollte, denn das an die gelösten Moleküle oder Ionen gebundene Wasser kann seine Rolle als Verdünnungswasser nicht mehr spielen, sondern bildet mit den betreffenden Molekülen oder Ionen zusammen nunmehr vergrößerte gelöste Einheiten. Vom molekularen Gefrierpunktsminimum an überwiegt dann bei Salzen und anderen starken Elektrolyten der konzentrierende Einfluß der Hydratation (von einer Unterscheidung zwischen sog. Hydrat- und Adhäsionswasser sehen wir, da die Grenzlinie schwer zu ziehen ist, vorerst ab) über den dekonzentrierenden der abnehmenden Dissoziation.

Diese Erscheinungen wurden weiter verfolgt von Loomis[14]), Ponsot[15]), Jones und seinen Mitarbeitern[16]) und in besonders klarer Weise durch W. Biltz[17]). Dieser Forscher bestimmte die Gefrierpunktskurven einer großen Reihe von Salzen, indem er einerseits bei gleichbleibendem Anion die Kationen wechselte, und andererseits bei gleichbleibendem Kation die Anionen. Es fand sich hierbei, daß die beobachtete Anomalie bei Salzen der Erdalkalimetalle wesentlich stärker ausgesprochen war, als bei Salzen der Alkalimetalle, was auf stärkere Hydratation der ersteren hindeutete. Die Reihenfolgen nach steigenden Hydratationen ergaben sich hier folgendermaßen: Für die Alkalimetalle: Cs, Rb, K, NH_4, Na, Li. Für die Erdalkalien: Ba, Sr, Ca, Mg. Andere untersuchte Salze 2-wertiger Kationen zeigten ähnliche Stärken der Anomalie wie die Erdalkalisalze.

Für die Salze verschiedener Anionen erhielt er (ebenfalls nach steigender Hydratation geordnet) die Reihenfolge: NO_3, SCN, CN, Cl, Br, J[18]).

Er nahm nun dasjenige Salz, welches sich aus den nach seinen Untersuchungen am wenigsten hydratisierten Ionen aufbaut, das Zäsiumnitrat und bestimmte dessen Dissoziationsverhältnisse mit der Gefrierpunktmethode. Dabei zeigte sich als Bestätigung seiner anderen Befunde, daß dieses Salz am besten von allen anderen Salzen dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz folgte.

Indem er von den Daten des Zäsiumnitrates ausging, vermochte er unter der Annahme, daß dessen Dissoziationsgrad sich von dem anderer Alkalisalze nicht unterscheide, näherungsweise zu berechnen, um wieviel stärker diese anderen Salze hydratisiert seien als Zäsiumnitrat. Er fand für KCl von 0,1 bis 0,5 n 26 bis 15 H_2O, für NaCl im selben Gebiet 25 bis 19 H_2O und für LiJ 40 H_2O pro Molekül Salz.

Daß $CsNO_3$ aber auch dem Verdünnungsgesetz nicht folgt, wurde durch Roth[18a]) in sehr exakten Untersuchungen dargetan.

Jones und Mitarbeiter[19]) machten ebenfalls Versuche, aus Gefrierpunktsbestimmungen, verbunden mit anderen der Dissoziation, etwas über die Größenordnung der Hydratationen zu erfahren. Die Ergebnisse waren auch hier nur qualitativer Natur. Andererseits gelang es diesen Forschern z. B. durch Gefrierversuche nachzuweisen, daß Glyzerin und Rohrzucker ebenfalls in Lösung mit Wasser beladen sind, ein Befund, der für Rohrzucker von Kahlenberg[20]) durch Siedeversuche, von Philip[21]) durch Aussalzen von Gasen durch Rohrzucker und noch von einigen anderen[22]) bestätigt wurde. Meist fand sich 6 H_2O pro Mol Rohrzucker.

Den Anomalien des Gefrierpunktes entsprechen solche des Siedepunktes, wie unter anderen Kahlenberg[23]) und Smits[24]) zeigten, der gleichzeitig auch Dampfspannungsuntersuchungen machte. Allerdings sind die Minima der molekularen Siedeerhöhung nicht so ausgesprochen, wie die der Gefrierpunkterniedrigung, was wohl damit zu erklären ist, daß die Hydrate als exotherme Verbindungen bei höherer Temperatur schon wieder stärker zerfallen sind. Mit diesen Untersuchungen von Smits stehen die Dampfdruckuntersuchungen verschieden konzentrierter Salzlösungen bei 100^0 durch Tammann[25]) in bester Übereinstimmung.

3. Ein weiteres Verfahren zur Orientierung über den Hydratationszustand einer Substanz ist die Untersuchung seiner Fähigkeit, einen anderen Körper „auszusalzen". Die Aussalzung ist aufzufassen als ein Prozeß, bei welchem dem auszufällenden (auszusalzenden) gelösten Körper durch das zugesetzte Salz das zur Lösung notwendige Wasser entzogen wird, indem sich letzteres zur Hydratisierung des Salzes verbraucht. Die ersten Untersuchungen in dieser Richtung machte Rothmund und Mitarbeiter[26]) durch Aussalzversuche an H_2, N_2, CO, Äthylazetat und Phenylthiokarbamid. Die hierbei gefundenen Reihenfolgen der Hydratationen entsprechen im großen ganzen den von Biltz (s. oben) durch die Gefriermethode gefundenen. Außerdem gelang es Rothmund und Wilsmore, die Theorie der Aussalzung weiter auszuarbeiten[27]), sowie nachzuweisen, daß die Aussalzung wirklich in der oben angegebenen Weise vor sich geht.

Ähnliche Versuche wurden in neuerer Zeit ausgeführt von Philip und Bramlay[28]). Diese stellten fest, um wieviel die Löslichkeit von Essigester, Phenol oder Azeton in Wasser durch Zusatz bestimmter Mengen Rohrzucker resp. Alkalichlorid zu letzterem vermindert wird. Unter der Annahme, daß die beobachtete Löslichkeitsverminderung zurückzuführen ist auf Festlegung eines Teiles des Wassers als Hydratwasser an den Rohrzucker resp. das Alkalichlorid, berechnen sie für letztere folgende Hydratationswerte bei Zimmertemperatur: Rohrzucker 11 bis 6,5 H_2O in 0 bis 3,5 normalen Lösungen, NaCl 17,8 bis 9.5 H_2O in 0,5 bis 4 normalen Lösungen, jedesmal pro 1 Molekül Rohrzucker resp. Salz.

4. Von neueren Methoden zur Bestimmung des Hydratationsgrades, die aber n. b. alle bisher keine untereinander exakt übereinstimmenden Werte gegeben haben, sind noch zu nennen die Versuche von Padoa und Tabellini[29]) zur Bestimmung von Hydratationsgraden durch Kapillaritätsmessungen auf Grund des Gesetzes von Eötvös über die Konstanz des Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie nichtassoziierender Flüssigkeiten[30]). Außerdem die Versuche von Padoa und Cossini[31]) zur Bestimmung der Hydratation durch Berechnung aus den Diffusionsgeschwindigkeiten der hydratisierten Stoffe. (Weiteres über diese Methode siehe weiter unten.)

Wright[32]) beobachtet in Analogie zu früheren Versuchen von Geffcken[33]) die Herabsetzungen der Temperatur des Dichtemaximums von Wasser durch Zusatz von Elektrolyten und sucht daraus seine Schlüsse zu ziehen.

Nur hinweisen möchte ich an dieser Stelle auf Versuche, aus den Kontraktionen, die beim Auflösen von Stoffen in H_2O auftreten, sowie aus der damit verbundenen Kompressibilitätsverminderung des Wassers Näheres über die Hydrate zu erfahren[34]).

Walton und Braun[35]) bemerkten, daß ein gelöster Stoff in verdünnter Lösung um so stärker die Geschwindigkeit der Ausscheidung von Eiskristallen aus seiner unterkühlten Lösung herabsetzt, je stärker hydratisiert er ist, und gelangen auf diesem Wege zu bestimmten Reihenfolgen der Hydratationsstärken.

Bousfield[36]) versucht über die Reihenfolgen von Hydratationsgraden dadurch Aufschluß zu erhalten, daß er die betreffenden trocknen Salze bei Gegenwart einer Schale Wasser unter eine Glocke setzt, innerhalb deren er ein Vakuum erzeugt. Nach einer Zeit, in der die Wasseranziehung sich sehr verlangsamt hat, sieht er nach, wieviel Wasser die einzelnen Salze inzwischen an sich gerissen haben. Er findet unter bestimmten Bedingungen für 1 KCl 12,43 H_2O; 1 NaCl 14,23 H_2O; 1 LiCl 17,18 H_2O, alles in Molekülen ausgedrückt. Die Reihenfolge der Hydratationen ist dieselbe, wie die oben von anderen Forschern nach der Gefrierpunkt- resp. Aussalzmethode für die 3 Kationen K^+, Na^+ und Li^+ gefundene. Man kommt aber natürlich auf diesem Wege niemals zur Feststellung eines bestimmten Hydrates, da der Prozeß der Wasseranziehung ad infinitum weitergeht, weil jede, auch die verdünnteste Lösung einen geringeren Dampfdruck hat, als das reine Lösungsmittel. Bousfield nennt die erhaltenen Lösungen „isopiestische", da er ganz richtig annimmt, daß nach einer bestimmten Zeit die entstandenen Salzlösungen sich praktisch auf gleichen Dampfdruck einstellen müssen, weil die Geschwindigkeit der Wasseranziehung durch eine Lösung ihrem Dampfdruck umgekehrt proportional sein muß und deshalb die Lösung mit dem kleinsten Dampfdruck auch schneller mit Wasser bereichert wird, als die anderen und diese so einholt. Die Art der Beurteilung, ob wirklich isopiëstische Lösungen vorliegen, erscheint aber etwas roh.

Schon vor vielen Jahrzehnten hat Mulder[37]) in ähnlicher Weise die Wasseranziehung durch Salze, aber unter Atmosphärendruck, studiert.

Zum Studium der Reihenfolgen der Hydratationsgrade geeignet sind auch die molekularen Lösungswärmen, obwohl der Vorgang der Lösung sich aus mehreren Teilvorgängen verschiedener Wärmetönung zusammensetzt. So besteht der



Lösungsvorgang eines nicht dissoziierenden Stoffes aus einer je nach seinem Aggregatzustande negativen oder positiven Lösungswärme im engeren Sinne und seiner positiv getönten Hydratationswärme. Bei der Lösungswärme eines Elektrolyten kommt zu diesen Größen noch die negative Ionisationswärme und die positive Hydratationswärme der Ionen hinzu.

Benutzt man bei diesen Untersuchungen nun aber Stoffe, deren Lösungs- und Ionisationswärmen nicht zu sehr voneinander abweichen, so kann man zu wenigstens qualitativ vergleichbaren Werten der Hydratationswärmen kommen. In dieser Art und Weise sind vor allem Betrachtungen über Salzlösungen und ihre Ionen angestellt worden[38]), wobei sich ergab, daß die so gefundenen Hydratationsreihenfolgen wieder den auf anderen Wegen (s. oben) festgestellten entsprachen.

5. Schlüsse qualitativer Art auf die Größe der Hydratationen lassen sich auch aus den Werten der Viskosität von Lösungen ziehen, indem starke Hydratation die Viskosität durch Bildung der großen Molekülkomplexe steigert. Auch die hierbei erhaltenen Reihenfolgen schließen sich den auf anderen Wegen erhaltenen an.

Man ist aber auch dem Gedanken näher getreten, die genauere Zusammensetzung von Hydraten in wäßriger Lösung durch Aufnahme von Viskositätskurven in Abhängigkeit von der Konzentration bei bestimmten Temperaturen zu ermitteln. Einige derartige Arbeiten[39]) seien hier genannt: Graham[40]) berichtet wohl als erster über eine solche Kurve des Systems $HNO_3 \cdot H_2O$, die bei der Zusammensetzung $2\,HNO_3 \cdot 3\,H_2O$ ein Viskositätsmaximum zeigt. Dasselbe System beobachteten später Küster und Kremann[41]), ebenfalls ohne feste Schlüsse aus den Kurven zu ziehen. Eine schöne Viskositätskurve des Systems $H_2SO_4 \cdot H_2O$ gibt Knietsch[42]), dem Kremann und Ehrlich[43]) und Dunstan und Wilson[44]) mit Arbeiten über das gleiche Thema folgten. Wagner[45]) bearbeitete (mit Mühlenbein) unter anderem Mischungen der 3 Nitrotoluole mit Alkohol und Poisseulle[46]) das System $C_2H_5OH \cdot H_2O$.

Alle diese Forscher fanden bei ihren Kurven für bestimmte prozentuale Zusammensetzungen Maxima und Minima. In neuester Zeit haben nun Smits, v. d. Lande und Bouman[47]) in eigenartiger Weise Schlußfolgerungen auf das Vorhandensein bestimmter Hydrate aus der Form der Viskositätskurven der Systeme $FeCl_3 \cdot H_2O$ und $SO_3 \cdot H_2O$ zu ziehen versucht, indem sie annahmen, daß in der Nähe der Zusammensetzung des Hydrates ein Minimum auftreten müsse. Jorissen[48]) greift die Interpretation der Kurven an und stellt aufklärende theoretische Erörterungen und Versuche in Aussicht, ohne selbst vorläufig eine bestimmte Auffassung zu äußern.

Die dieser Methode am besten zugrunde zu legenden Anschauungen sind für feste gelöste Stoffe in Übereinstimmung mit verschiedenen Forschern[49]) wohl folgende:

Das reine Lösungsmittel hat die geringste, der lösungsmittelfreie Stoff die größte Viskosität. Die in der Zusammensetzung zwischen beiden stehenden Solvate verhalten sich mit ihrer Viskosität ihrer Stellung entsprechend. Außerdem weiß man, daß durch Auflösung eines Stoffes in einem Lösungsmittel, dessen Viskosität häufig zunächst herabgesetzt wird[50]), um erst bei zunehmender Konzentration wieder anzusteigen (und zwar letzteres offenbar um so schneller, je intensiver sich der gelöste Stoff solvatisiert). Die Viskosität würde dann bei obigen Versuchen zuerst mit zunehmender Konzentration abnehmen, um aber schon bald anzusteigen, bis die Lösung die Zusammensetzung des betreffenden Solvates hat. Hier wird ein Maximum auftreten müssen, da ein weiterer Zusatz von zu lösendem Stoffe zunächst wieder eine Verminderung der Viskosität zur Folge hat, auf die aber bald auch wieder ein Ansteigen der Kurve folgen muß usw.

Ist auch der gelöste Stoff flüssig oder gar gasförmig, so werden die gebildeten Solvate oft viskoser sein, als jede der beiden reinen Komponenten. Eine bestimmte, von der Zusammensetzung der einzelnen Solvate abhängige Viskositätsreihenfolge letzterer, ausgedrückt in der Lage entsprechender Maxima, wird bestehen bleiben.

Aus diesen Grundanschauungen ersieht man auch sofort die Schwierigkeiten, welche dem Verfahren entgegenstehen: Man muß, um ein Solvat auffinden zu können, natürlich oberhalb seines Schmelzpunktes arbeiten, während wir von den Hydraten her wissen, daß diese „Molekülverbindungen“ bei ihrem Schmelzpunkt schon stark zu zerfallen beginnen[51]). Die Methode wird daher wohl am geeignetsten sein zur eventuellen Untersuchung von Mischungen zweier flüssiger Körper auf Solvate, ein Fall, wo die für gewöhnlich beste Untersuchungsmethode, die Aufnahme einer Schmelzpunkt- resp. Löslichkeitskurve versagt, wenn man nicht schon bei entsprechend tieferer Temperatur arbeiten will. Die Viskositätsmethode könnte demnach u. U. zu einer wertvollen Ergänzung der Löslichkeitskurvenmethode bei höheren Temperaturen werden. Daß sie immer noch nicht ganz geklärt ist, rührt wohl z. T. daher, daß man sie bisher oft gleich mit ionisierenden Stoffen ausführte (s. oben), also gleich mit komplizierteren Systemen begann. Im Falle der Arbeit Wagners (s. oben) über die Viskositäten des Gemisches Orthonitrotoluol-Alkohol usw. liegt zwar eine Untersuchung der Mischung zweier nichtionisierender und bei der Beobachtungstemperatur flüssiger Körper vor, wobei sich auch ein ausgesprochenes Maximum mit anschließendem Minimum zeigte, doch sind hier keine Kontrollversuche auf anderem Wege über das wirkliche Vorhandensein der be-

treffenden Molekülverbindung gemacht. Dasselbe gilt für andere Arbeiten[52]).

Allerdings ist noch zu sagen, daß es sehr zweifelhaft erscheint, ob das zur Ausbildung der Maxima notwendige Auftreten der negativen Viskosität sich stets merklich zeigt.

(Es bedarf zu all diesen Betrachtungen natürlich der Berechnung der absoluten Viskositäten.)

In diesem Zusammenhang möchte ich noch eine Veröffentlichung von Tower[53]) anführen, der eine „Viskositätskonstante" $\eta' - \eta/\eta c$ aufstellte, die bei einer Reihe von ihm untersuchter Lösungen von der Temperatur unabhängig ist, während sie aber mit zunehmender Neigung des gelösten Stoffes zur Solvatbildung zunimmt.

Hiermit schließen wir mit der Besprechung der Untersuchungsmethoden der Hydratisierung von Molekülen und wenden uns den speziell über die Ionenhydratation handelnden Arbeiten zu. Bezüglich der weiteren älteren Arbeiten über Molekülhydrate möchte ich nochmals auf die schon zitierte Literaturzusammenstellung von Dhar[54]) und auf die älteren von Washburn[55]), Brucker[56]) und Baur[57]) hinweisen.

III. Hydratation der Ionen.

Versuche zur Bestimmung der Hydratation von Ionen in wäßriger Lösung sind ebenfalls schon in großer Zahl angestellt worden. Sie decken sich, wie wir im Vorigen gesehen haben, teilweise ohne weiteres mit Untersuchungen über die Hydratation von Molekülen, soweit diese sich, wie die oben besprochenen Gefrierpunktbestimmungen, Feststellungen der Lösungswärmen usw. auf verdünnte Lösungen von starken Elektrolyten beziehen. Außerdem möchte ich schon hier darauf aufmerksam machen, daß auch die Untersuchungen der Hydratation von Elektrolyten in konzentrierterer Lösung, wie z. B. der größte Teil der Aussalzversuche, ja sogar die Betrachtung des Kristallwasserreichtums der verschiedenen Salze zu einer Hydratations-Reihenfolge führten, die denen der die Salze aufbauenden Kationen und Anionen direkt entsprach. Auf diese Erscheinung, die nur so gedeutet werden kann, daß auch im undissoziierten Salz es die aufbauenden Ionen sind, die die Stärke der Wasseranlagerung bedingen, werden wir weiter unten noch zurückzukommen haben.

Aus den vielen Versuchen, die Hydratation der Ionen zu bestimmen, greife ich von der vor 1914 liegenden Literatur, über die bereits an anderer Stelle[58]) ausführlich berichtet worden ist, nur einige besonders prägnante Arbeiten und Methoden heraus. Hierzu gehören die bereits oben besprochenen Gefrierpunktsbestimmungen an verdünnten Elektrolytlösungen.

1. Andere besonders charakteristische Arbeiten beziehen sich auf das Mitgerissenwerden von Wasser durch die Ionen bei der Elektrolyse. Die Anregung hierzu verdanken wir W. Nernst, auf dessen Veranlassung Lotmar, Garrard und Oppermann[59]) Elektrolysen mehrerer Ionenbildner bei Gegenwart bestimmter Mengen des enorm schwachen und demnach an der Elektrolyse selbst kaum beteiligten Elektrolyten Borsäure ausführten. Aus den Konzentrationsänderungen der Borsäure in der Umgebung der Anode und Kathode nach längere Zeit stattgehabter Elektrolyse wurde die Wasserverschiebung durch die Ionen unter Berücksichtigung der Überführungszahlen berechnet. Hierbei ergab sich, daß, wenn das H^+-Ion als wasserfrei angenommen wurde, ungefähr NO_3^- mit 2,5, Br^- mit 4, Cl^- mit 5 und $SO_4^{=}$ mit noch mehr H_2O hydratisiert sein müßten.

Buchböck[60]) vervollkommnete die Methode weiter und machte entsprechende Versuche mit Salzsäure bei Gegenwart von Mannit und Resorzin, für die er durch besondere Versuche feststellte, daß ihre Verschiebung durch den Strom in neutraler Lösung bei den für ihn geltenden Versuchsbedingungen nicht in Betracht kam. Er kam durch seine Experimente und Berechnungen zu dem Schluß, daß H^+ und Cl^- im Verhältnis 1 : 4 hydratisiert sein müßten.

Washburn[61]) arbeitete in derselben Richtung in sehr exakter Weise unter Benutzung von Rohrzucker, arseniger Säure und vor allem Raffinose als indifferenten Körpern. Auch er konnte nur qualitative Unterschiede der Hydratation feststellen. Er fand als Reihe mit steigender Wasseranlagerung: H^+, K^+, Na^+, Li^+.

Remy[62]) machte auf Anregung von Riesenfeld Überführungsversuche an Salzlösungen, deren mittlerer Teil durch Gelatine im Elektrolysierapparat quasi festgelegt war, so daß die nach den Elektroden überführten Wassermengen nur langsam zurückströmen und infolgedessen direkt volumetrisch gemessen werden konnten. Es ergaben sich den von Washburn erhaltenen analoge Reihenfolgen.

Alle diese Versuche, die als Differenzmethoden nur relative Werte zu liefern imstande sind, haben außerdem eine schlecht in ihrer Größe zu kontrollierende Fehlerquelle. Es ist dies der Fehler, der durch die Kataphorese, resp. bei den Versuchen von Remy durch die Elektroosmose hineingebracht wird. Wenn auch Buchböck und Washburn feststellten, daß ihre indifferenten Körper, aus deren Verschiebung der Wassertransport beurteilt werden sollte, in reiner Lösung keiner merklichen Kataphorese unterlagen, so gilt dies noch lange nicht in Salzlösungen oder gar Lösungen von HCl, weil hier Ionenadsorption eine Aufladung der bisher elektrisch neutralen Teilchen bewirken kann. Remy rechnet von vornherein mit dem Korrektionsglied der Elektroosmose und berücksichtigt sie, soweit sie sich überschauen läßt. Dies vermag aber natürlich nur mit großer Unsicherheit zu geschehen.

2. Riesenfeld und Reinhold[63]) gehen bei



einer theoretischen Arbeit von folgenden Erfahrungssätzen als für Ionenhydratation sprechend aus: 1. Die Ionenbeweglichkeiten sind nicht abhängig von Atomvolumen. 2. Der Temperatur-Koeffizient der Leitfähigkeit ist bei unendlicher Verdünnung für die meisten einwertigen Ionen derselbe und gleich dem der Fluidität des Wassers (Kohlrausch). 3. Walden[64]) zeigte für viele organische Lösungsmittel, daß bei Verwendung desselben Elektrolyten das Produkt aus der inneren Reibung und dem Grenzwert der Leitfähigkeit eine von der Temperatur unabhängige Konstante ist[65]).

Sie versuchen dann aus den Änderungen der Überführungszahlen mit der Konzentration und aus den Ionenbeweglichkeiten die Hydratationsgrade der Ionen zu berechnen. Sie erhalten für K^+ 22, Ag^+ 37, $\frac{1}{2}$ Cd^{++} 55, $\frac{1}{2}$ Cu^{++} 56, Na^+ 71, Li^+ 158 H_2O. Für die Reihe der Anionen ergibt sich: OH^- 11, $\frac{1}{2}$ $SO_4^=$ 18, Br^- 20, J^- 20, Cl^- 21, NO_3^- 25, ClO_3^- 35 H_2O. Dabei soll das H^+-Ion kein Wasser mit sich führen.

Remy[66]) berechnete später auf Veranlassung von Riesenfeld und in Analogie zu einer früheren Arbeit von Bousfield[67]) die Hydratation der Ionen aus ihren Beweglichkeiten bei unendlicher Verdünnung nach der Formel von Stokes. Unter der Annahme, daß H^+ unhydratisiert sei, fand er: Cs^+ 13, Rb^+ 14, K^+ 16, NH_4^+ 17, Na^+ 66, Li^+ 120, Tl^+ 16, Ag^+ 29 H_2O, weiter OH^- 1, J^- 15, Br^- 15, Cl^- 16, ClO_4^- 17, ClO_3^- 26, NO_3^- 19, CNS^- 28.

Auch diese Werte, die mit durch andere Methoden gewonnenen Reihenfolgen (s. u.) an einigen Stellen (NO_3^-, $SO_4^=$) differieren, kann man nur als orientierende betrachten, sowohl, weil die Annahme, daß das H^+-Ion unhydratisiert sei, willkürlich ist (die Hydratationswärme des H^+-Ions ist nach neueren Arbeiten[68]) gerade besonders groß), als auch, weil die Stokessche Formel hier wahrscheinlich nicht mehr ihre volle Gültigkeit hat. Denn für Körper von der Größe der Ionen, vor allem natürlich die Wasserstoffionen, ist das Wasser keine homogene Flüssigkeit. Man verwendet hier besser die Formel von Cunningham[69]):

$$W = \frac{6\pi\eta r}{1 + A\frac{L}{r}}; \quad \ldots\ldots \quad (1)$$

(W = Widerstand des betr. Teilchens in dem Medium; η = Viskosität des Mediums; r = Radius des Teilchens; L = mittlere freie Weglänge; A = einem Elastizitätsfaktor der Stöße zwischen den Teilchen und den Lösungsmittelmolekülen, dessen Wert zwischen 1 und 0,82 variiert), zum mindesten für die H^+-Ionen. Offenbar erklärt sich durch diese Ungültigkeit der Stokesschen Formel bei kleinen Ionen das sonderbare Resultat, das Bousfield[70]) bei seinen Berechnungen fand. Nach diesen sind nämlich die Durchmesser der hydratisierten Ionen kleiner als die der entsprechenden Atome allein[71]). Remy rechnete von vornherein hiermit und nahm an, daß die Ionen und auch ihre Hydrathülle nur $^1/_{27}$ (!) des Volumens der betreffenden Atome und Moleküle im Gaszustande einnähmen[72]). Bei Verwendung der Cunninghamschen Formel würde sich für gleiches W, wie man leicht sieht, ein größerer Wert von r ergeben, da L/r (L = freie Weglänge des Teilchens) im Nenner auftritt.

Aber das eine darf man wohl aus den Arbeiten von Riesenfeld, Remy und Reinhold, abgesehen von den ebenfalls wertvollen Reihenfolgen der Hydratationsgrade, entnehmen, daß nämlich die Wasseranlagerungen der Ionen in verdünnter wäßriger Lösung wahrscheinlich sehr bedeutende sind, was auch ganz mit den weiter unten zu besprechenden neuen Anschauungen über Ionenhydratation übereinstimmt.

Auf die ausgedehnten Untersuchungsreihen von R. Lorenz[73]) über den Zusammenhang zwischen Beweglichkeit und Raumerfüllung der Ionen, die die Frage der Ionenhydratation in sich einschließen, kommen wir erst weiter unten genauer zu sprechen. Hier sei nur folgendes angeführt: Lorenz versuchte einerseits das Volumen der die Ionen bildenden Atome oder Molekülgruppen auf Grund des Gesetzes von den übereinstimmenden Zuständen zu berechnen. Andererseits bestimmte er auf Grund des Gesetzes von Stokes aus den Ionenbeweglichkeiten die Größe der Ionen und sah zu, ob der resultierende Wert mit den aus den Zustandsgleichungen erhaltenen in Einklang zu bringen war. Letztere schwankten für die gleiche Molekülgruppe je nach Art der Berechnung zwischen 0,25 und 0,74 des Volumens des betreffenden Stoffes bei 0^0 absolut, zeigten also einen großen Spielraum.

Zwischen diese beiden „Grenzen" der Raumerfüllungszahl" fielen nun eine Reihe der nach Stokes aus der Beweglichkeit berechneten Ionengrößen, und zwar für alle sehr großen (organischen) und für viele mittelgroße (organische, komplexe usw.) Ionen. Hieraus schloß Lorenz, daß diese nicht merklich hydratisiert sein könnten. Für kleinere Ionen ergab die Berechnung nach Stokes' Formel bei den sonst als relativ stark hydratisiert aufgefaßten Ionen (z. B. Li, Mg, Ca, Ba, Sr) zu große Werte der Raumerfüllung, für andere (z. B. Cl, Br, J, K, Rb, Cs) zu kleine[74]).

Diese Schwierigkeiten wurden teilweise überwunden durch die Ausarbeitung einer neuen Theorie der Wanderung elektrolytischer Ionen durch ein Dielektrikum von M. Born[75]), wovon ebenfalls weiter unten noch genauer die Rede sein wird.

3. Von großem Interesse sind auch die Versuche, durch Potentialmessungen etwas über die Hydratationsgrade der Ionen zu erfahren, obwohl bisher auf diese Weise ebenfalls keine quantitativen Resultate erzielt worden sind.

Lewis[76]) stellte als erster eine Formel auf, vermittels deren man aus Potentialmessungen etwas über die relative Hydratation von Ionen erfahren sollte. Die Messungen sollten geschehen an Ketten, in denen auf beiden Seiten die gleichen Elektroden und die gleichen Konzentrationen desselben Elektrolyten waren. Auf der einen Seite sollte dann noch ein Nichtelektrolyt (etwa Rohrzucker), dessen Hydratationsgrad ungefähr bekannt ist (s. o.), in bestimmter Konzentration zugefügt werden. Die Formel lautete:

$$\xi = \frac{n' R T}{F} \ln \frac{\xi_1}{\xi_2} \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (2)$$

Hierbei sollte n' die Anzahl Mole H_2O bedeuten, die von einem Faraday- transportiert wird. ξ_1 und ξ_2 sollten die „Aktivitäten" des Wassers auf beiden Seiten in dem von Lewis näher erörterten Sinne[77]) darstellen.

Reinhold[78]) lieferte einen mathematischen Ansatz zur Bestimmung der numerischen Hydratation durch Messung von Konzentrationsketten in Anlehnung an seine mit Riesenfeld[79]) zusammen vorgenommenen Berechnungen der Hydratationsgrade aus den Überführungszahlen und Ionenbeweglichkeiten.

N. Bjerrum[80]) versuchte durch Kombination des „wahren Aktivitätskoeffizienten" (bestimmt durch Messung elektromotorischer Kräfte) und des „scheinbaren" (berechnet aus der Aktivität (s. o.) des wasserfreien Ions, dividiert durch die Konzentration) die Stärke der Wasseranlagerung von Ionen zu berechnen. Unter der Annahme vollständiger Dissoziation der Elektrolyte, auch in ziemlich konzentrierter Lösung, findet er für H^+ 8 H_2O, Cl^- 2 H_2O, K^+ 0 H_2O. Auch diese Bestimmungen hängen mit der Tatsache zusammen, daß die Konzentration eines Elektrolyten bei Hydratation der Ionen in praxi größer sein muß, als die unter der Annahme des Vorhandenseins wasserfreier Ionen berechnete. Auffallend ist bei den Ergebnissen von Bjerrums Arbeit der hohe Hydratationsgrad der H^+-Ionen, der mit den neueren Feststellungen der besonders großen Hydratationswärme dieses Ions[81]) gut in Einklang zu bringen ist, aber zum mindesten in seinem Verhältnis zur Hydratationsstärke anderer Ionen allen früheren Bestimmungen zuwiderläuft. Nach seinen Berechnnngen hat, in Analogie zum Verlauf der oben besprochenen Gefrierpunktdepressionen der Elektrolyte, die wahre (beobachtete molare) Aktivität der Elektrolyte bei einer bestimmten Konzentration ein ausgesprochenes Minimum. Dieses liegt bei um so größerer Verdünnung, je wasserreicher die Ionen des betreffenden Salzes sind[82]).

Eine Bestätigung findet diese Voraussage durch die Arbeiten von Noyes und Ellis[82a]), Noyes und Mac Innes[83]), Chow[84]) und Getman[85]), welche sämtlich derartige Minima der molaren Aktivität bei der elektrometrischen Messung verschiedener Elektrolyte fanden. Die Lage dieser Minima stimmte aber nicht mit den durch die Gefriermethode gefundenen überein, vielmehr lagen die auf letztere Art und Weise gefundenen Minima bei um mehrere Zehntel Normalitäten verdünnteren Lösungen als die aus den Potentialen zu ersehenden[86]). Dies deutet darauf hin, daß die Depression des Gefrierpunktes stärker durch Ionenhydration beeinflußt wird als die Lage der Potentiale. Dies wiederum könnte man sich zwanglos dadurch hervorgerufen denken, daß in der Nähe des Gefrierpunktes höhere Hydrate beständig sind als bei den üblichen Temperaturen der Potentialmessungen.

4. Von weiteren Versuchen, die Ionenhydratation zu bestimmen, seien noch folgende genannt: Newberry[87]) versuchte aus den Überspannungen der Metalle, die als Elektroden in Salze desselben Metalls enthaltende Lösungen gebracht wurden, Schlüsse auf die Ionenhydratationen zu ziehen. Die erhaltenen Resultate, die allen auf anderen Wegen gewonnenen widersprechen (nur H^+, OH^-, Fe^{++}, Ni^{++} und Co^{++} sollen hydratisiert sein, Ag^+, Zn^{++}, Ca^{++}, Hg^+, Tl^+, Pb^{++}, Sn^{++}, NH_4^+, Na^+, K^+, Cl^-, NO_3^- und $SO_4^=$ dagegen gar nicht), sprechen absolut gegen den Zusammenhang zwischen Hydratation, Überspannung und Passivität, den Newberry seinen Versuchen zugrunde legt.

Mit wesentlich mehr Erfolg behandeln Isgarischew und Berkmann[88]) den Zusammenhang zwischen Überspannung und Ionenhydratation. Sie gelangen durch Betrachtung der Zersetzungsspannungen desselben Anions bei Wechsel des Kations zu einer Hydratationsreihenfolge für die Metallionen, die mit den meisten auf anderen Wegen gewonnen gut übereinstimmt und neben den anderen unten wiedergegeben werden wird. Die beiden Forscher nehmen dabei an, daß die Hydratationen der Kationen und Anionen eines Salzes sich reziprok beeinflussen.

Günther-Schulze[88a]) versuchte aus Kapazitätsmessungen etwas über die Hydratation zu erfahren und machte einen inneren Zusammenhang zwischen Ionenhydratation und maximaler elektrolytischer Metallabscheidungsgeschwindigkeit wahrscheinlich.

Lotmar[89]) suchte auf Veranlassung von Nernst durch Diffusionsmessungen Aufschlüsse über Ionenhydratationen zu erhalten, ein Verfahren, daß von v. Hevesy[90]), auf dessen diesbezügliche Arbeiten wir weiter unten noch zu sprechen kommen, mit schönen Erfolgen weiter vervollkommt und benutzt wurde.

Angeführt mögen hier noch werden die Versuche von Donnan[91]), Lewis[92]) und Jones und Mitarbeitern[93]), durch Messung von Absorptionsspektren, für farblose Ionen im Ultrarot[94]), die Zusammensetzung der Hydrate zu studieren. Ab-

gesehen von dem Tatsachenmaterial der Spektren selbst wurde hierbei in der Hauptsache bestätigt, daß die Hydratation zurückgeht, wenn die Konzentration zunimmt, wenn andere wasserbindende Substanzen zugesetzt werden und wenn die Temperatur steigt. Mehrwertige Ionen zeigten sich stärker hydratisiert als einwertige[94]).

Ebenfalls hierher gehören die ausgedehnten Untersuchungen Dolezaleks und seiner Schüler[95]) über konzentrierte Lösungen. Der Faktor „a" seiner für konzentrierte wäßrige Lösungen modifizierten Raoultschen Formel[96])

$$-\frac{d \log p}{d c} = a; \quad (a > 1) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

trägt direkt der Dampfdruckverminderung durch Hydratbildung Rechnung.

5. Soviel über die Versuche, die Ionenhydratation in ihren Eigenschaften zu studieren. Alle angeführten Methoden und auch sämtliche älteren nicht angeführten, bezüglich deren ich nochmals auf die Literaturzusammenstellung von N. R. Dhar[97]) (der auch die anderen Solvate berücksichtigt) hinweisen möchte, haben uns nur qualitative, aber absolut keine zuverlässigen quantitativen Werte der Ionenhydratation in verdünnter Lösung gebracht. Dargetan ist lediglich eine bestimmte Reihenfolge, die auf verschiedene Arbeitsweisen immer wieder gefunden wurde, wie aus folgender Zusammenstellung Druckers[98]) hervorgeht (hierbei sind die Ionen in einzelnen Reihen nach steigender Hydratation angegeben. Die Überschriften bedeuten die jedesmal verwandte Untersuchungsmethode):

I. Anomale Gefrierpunktdepression. Cs, Rb, K, NH_4, Na, Li — Ba, Cu, Zn, Mn, Ca, Ni, Co, Mg, Fe — CSN, CN, Cl, Br, J — NO_3, CL, Br, J.

II. Anomale Siedepunkterhöhung. Rb, K, Na, Li.

III. Anomale Dampfdruckerniedrigung. NH_4, K, Na, Li — Ba, Sr, Ca, Mg — F, Cl, CNS, Br, J (gebunden an Ätzalkalien) — NO_3, Cl, Br (gebunden an Erdalkalien).

IV. Löslichkeitsbeeinflussung (Aussalzversuche).

a) auf CO_2: H, Cs, Rb, K — NO_3, J, Br, Cl, $\frac{1}{2}SO_4$;

b) auf N_2O: H, NH_4, Cs, Li, Rb, K, Na = NO_3, J, Br, Cl, $\frac{1}{2}SO_4$, OH;

c) auf H_2: NO_3, Cl, $\frac{1}{2}SO_4$, OH;

d) auf O_2: NO_3, Cl, $\frac{1}{2}SO_4$, OH;

e) auf Phenylthiokarbamid: Cs, NH_4, Rb, Li, K, Na — J, NO_3, CLO_3, Br, Cl, $\frac{1}{2}CO_3$, $\frac{1}{2}SO_4$.

Dasselbe Bild bei der Aussalzung vieler anderer Stoffe.

V. Erhöhung der kritischen Mischungstemperatur.

a) von Wasser und Isobuttersäure: Cs, Rb, NH_4, K, Na, Li, Ba, Sr, Ca, Mg, Al — NO_3, Br, $\frac{1}{2}SO_4$, Cl;

b) von Wasser und Propionitril: K, Na, NH_4 (fast gleich) — NO_3, Cl, Oxalat.

VI. Lösungswärme bei hohen Verdünnungen. NO_3, CNS, J, Br, Cl (für Kaliumsalze) — NH_4, K, Na, Li, Ba, Sr, Ca, Mg (für Chloride).

VII. Lösungskontraktion. NH_4, K, Na, Li (?), $\frac{1}{2}Mg$ — ClO_3, ClO_4, MnO_4, NO_3, Cl, JO_3, SO_4, $\frac{1}{2}CO_3$, OH.

VIII. Depression des Dichtemaximums des Wassers. Li (?), NH_4, K, Rb, Na, Cl, Br, J. (Die Zahlen sind nicht an gleichen Konzentrationen ermittelt.)

IX. Kompressibilitätsverminderung. {J, Br, NO_3}[99]) — Cl, $\frac{1}{2}SO_4$, $\frac{1}{2}CO_3$, OH (Kaliumsalze) — H, NH_4, {Li, K, Na} (Nitrate).

X. Diffusionskoëffizienten (abnehmende Geschwindigkeiten). H, K, Na, Li.

XI. Fluiditätszunahme des Wassers (negative Viskosität) nach rechts, steigender Hydratation entsprechend, abnehmend. Cs, Rb, K, NH_4, Na, Li, Sr, Ca, Ba, Mg, Zn (für Chloride) — NH_4, K, Na, Ca, Sr, Mg, Zn (für Nitrate) — K, NH_4, Na, Li, Mg, Zn (für Sulfate).

XII. Ionenbeweglichkeit (nach rechts abnehmend). H, {K, Rb, NH_4}, Na, Li — OH, {Cl, Br, NO_3, $\frac{1}{2}SO_4$, J}, CNS, JO_3.

XIII. Überführungsmessungen. H, K, Na, Li.

XIV. Molekulardurchmesser nach Stokes berechnet (Werte alle zu klein, da sämtlich kleiner als die zugehörigen Atomwerte, auch bei den Anionen). H, K, Na, Li — OH, {Cl, NO_3}, $\frac{1}{2}SO_4$, ClO_3.

XV. Dolezaleks Koëffizient „a" der Dampfdruckformel. NH_4, K, Na, Li, Zn (Chloride) — NO_3, Cl, Br, J, OH.

Aus der neueren Literatur seien noch folgende Reihen hinzugefügt:

XVI. Schnelligkeit der Wasseranziehung trockener Salze[100]) (nach rechts steigend). K, Na, Li.

XVII. Diffusionskoëffizient[101]). Fe^{++} schneller als Fe^{+++} Verhältnis ca. $\frac{3}{2}$ — $FeCy_6$ schneller als $FeCy_6^{----}$ Verhältnis ca. $\frac{4}{3}$.

XVIII. Aus den Beweglichkeiten nach Stokes' Formel[102]). H, Cs, Rb, K, Tl, NH_4, Ag, Na, Li, — OH, J, Br, Cl, CLO_4, ClO_3, NO_3, CNS (widerspricht den meisten anderen Reihen).

XIX. Aus der volumetrischen Wasserverschiebung bei der Elektrolyse[103]). Br, Cl, K, Na, Li — Ba, Ca.

XX. Löslichkeitsbeeinflussung[104]). K, Na.

XXI. Aus Aktivitätsmessungen. K, Cl, H[105]).

XXII. Aus Messungen von Zersetzungsspannungen[106]). H, Rb, (Al), K, NH_4, Na, Li, {Mg, Zn}, Cu, Mn, Ni.

XXIII. Aus den Hydratationswärmen der

Ionen[107]): Cs, Rb, K, Na, Li, H — J, Br, Cl, SO_4, CO_3, F, OH.

(Alle Angaben sind, auch wenn nicht besonders durch „$\frac{1}{2}$" usw. angedeutet, natürlich auf Äquivalente bezogen[108].)

Wie man aus dieser Zusammenstellung der Ergebnisse der verschiedenartigsten Versuche ersieht, treten hierin bis auf kleine Unterschiede (wie z. B. eine besondere Stellung des Lithiums bei den Aussalzversuchen und Verschiedenheiten in den Reihenfolgen der Halogene) immer wieder dieselben qualitativen Unterschiede der Hydratation auf.

6. Es bleibt uns nun noch eine Eigenschaft der Ionenhydratation zu besprechen über, nämlich ihre Temperaturabhängigkeit. Von den Kristallwasserverbindungen sind wir gewohnt, daß sie bei zunehmender Temperatur in wasserärmere Formen übergehen. Die starken Lösungswärmen der auch auf anderem Wege als relativ stark hydratisiert erkannten Stoffe deuten ebenfalls darauf hin, daß es sich bei der Wasseranlagerung an Moleküle und Ionen um einen ausgesprochen exothermen Vorgang handelt. Zur vollkommenen Gewißheit wird letzteres durch die neuen Bestimmungen der Ionisationswärme von gasförmigem HCl durch Foote und Mohler[109]), wobei sich diese als außerordentlich stark negativ wärmegetönt (323 kcal pro Mol) erwies[109a]). Daß man bei der Auflösung von Salzsäuregas in Wasser trotzdem eine starke positive Wärmetönung beobachtet, kann nur durch das Mitwirken einer sehr stark positiven Hydratationswärme ermöglicht werden.

Hierbei sei hinzugefügt, daß man höchstwahrscheinlich auch die bekannte positive Wärmetönung der Auflösung aller anderen Gase in Wasser als Hydratationswärme auffassen darf. So nimmt Lenard[110]) eine Hydratisierung aller Gasmoleküle in Wasser an.

Unbedingt für eine positive Wärmetönung der Ionenhydratation sprechen die Beobachtungen von Jones und West[111]), daß der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit von Elektrolyten um so größer ist, je mehr das Salz (nach anderen Untersuchungen) hydratisiert ist, und außerdem, je verdünnter die Lösung ist. Man kann diese Erscheinung anstandslos wohl nur so deuten, daß bei höherer Temperatur die Wasserhülle des Ions, die nach dem Massenwirkungsgesetz um so größer anzunehmen ist, je verdünnter die Lösung ist, sich durch Abgabe von H_2O-Molekülen verkleinert und dies natürlich um so stärker tut, je höher sie bei tieferer Temperatur hydratisiert war.

Neben all diesen Tatsachen, die unbedingt für exothermen Charakter der Hydratation sprechen, gibt es nun einige Erscheinungen, die dem zu widersprechen scheinen.

Hierzu gehört z. B. die von Noyes und Mitarbeitern gemachte Beobachtung, daß bei Steigerung der Temperatur die schon an sich meist nur wenig differenten Beweglichkeiten der Ionen sich noch weiter in der Größenordnung nähern[112]), während doch das Gegenteil der Fall sein müßte, wenn mit zunehmender Temperatur die Ionen immer mehr auf ihre sicher zum Teil recht stark divergenten Atom- oder besser Ionenkern-Volumina[113]) reduziert würden.

Wie Hevesy im Anschluß an diese Untersuchungen zeigt[114]), nähert sich bei hohen Temperaturen sogar die sonst von der anderer Ionen außerordentlich abweichende Beweglichkeit des H-Ions der der übrigen sehr stark. Während alle anderen Ionen außer dem OH-Ion und den sehr großen Ionen bei einer Temperatur von 18° eine von 50 bis 60 nicht sehr weit entfernte Ionenbeweglichkeit haben, hat das H-Ion bekanntlich bei derselben Temperatur eine solche von 315. Bei 306° hat nun nach Hevesy das H-Ion nur noch eine 1,6 fach größere Beweglichkeit als das Cl-Ion, welches bei 18° einen Wert von 65,5 zeigt. Hevesy schließt hieraus, daß das H-Ion mit steigender Temperatur mehr Wasser anlagere (!).

Bei allen Leitfähigkeitsmessungen über 100° kommt als zu berücksichtigender Umstand natürlich der erhöhte Druck hinzu. Doch nähern sich z. B., wie von den oben genannten amerikanischen Forschern gezeigt wurde, die Äquivalentleitfähigkeiten von KCl und HCl schon bei Steigerung der Temperatur von 18° auf 100° ganz beträchtlich, was nur als eine gegenseitige Annäherung der Beweglichkeiten von K^+ und H^+ gedeutet werden kann, denn die Versuche wurden in sehr verdünnten Lösungen (einige $^1/_{1000}$ n) vorgenommen und auf v_∞ extrapoliert, so daß ein etwaiger Ausgleich anfänglich vorhandener Verschiedenheiten der Dissoziation nicht in Frage kam.

Bousfield[115]) erhielt bei seinen schon oben angeführten Versuchen, die Größe der Ionen nach der Stokesschen Formel auf Grund der Ionenbeweglichkeiten resp. Diffusionskoeffizienten zu berechnen, das Resultat, daß die Größe der Ionen mit steigender Temperatur zunahm. Er suchte dies auch so zu deuten, daß er annahm, die Ionen lagerten mit steigender Temperatur mehr Wasser an.

Alle diese Beobachtungen stehen in einem offenbaren Widerspruch zu allen sonstigen Erfahrungen und Anschauungen über die Richtung des Temperaturkoeffizienten der Hydratation und sind noch keineswegs geklärt. Wenn tatsächlich in verdünnter Lösung, denn nur auf diese beziehen sich ja die soeben angeführten „Ausnahmen", mit zunehmender Temperatur die Hydratation stiege, so könnte dies evtl. in Übereinstimmung mit Born[115a]) in folgender Weise möglich sein: Bei höherer Temperatur wird der Polymerisationsgrad des ja bekanntlich als polymerisiert anzusehenden Wassers abnehmen müssen. Nimmt man nun an (ich muß hier den eigentlich erst weiter unten anzuschließenden Erörterungen vorausgreifen), daß in den Ionenhydraten

die Wassermoleküle als Dipole[116]) elektrostatisch an die Ionen angezogen sind, so muß sich mit zunehmender Depolymerisation des Wassers eine Förderung der Hydratation nach dem Massenwirkungsgesetz dadurch bemerklich machen, daß mehr Dipole als bei tieferer Temperatur bereitgestellt werden. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß diese neuen Dipole ihrer Vermehrung entsprechend kleiner sind als die evtl. ursprünglich vorhandenen. Dadurch wird aber ein merklicher Effekt zweifelhaft gemacht, wenn man nicht die an sich plausible Annahme macht, daß die höheren Polymeren des Wassers entweder gar keine oder, was wahrscheinlicher ist, schwächere Dipole sind, als ihre Zerfallsprodukte. Im Gegensatz zu dieser Anschauung steht aber die Tatsache, daß die Dielektrizitätskonstante des Wassers mit abnehmender Temperatur stark zunimmt.

Auf ähnliche Verhältnisse werden wir weiter unten bei Besprechung der neuen Arbeiten von Born zurückzukommen haben. Am Schluß wird eine wahrscheinlichere Auffassung der angeschnittenen Frage gegeben werden.

[Bousfield versucht in seiner oben genannten Arbeit[117]) den Befund der bei steigender Temperatur anscheinend steigenden Ionenhydratation so zu deuten, daß er seine Ergebnisse mit denen einer Arbeit von Sutherland[118]) über den Molekularzustand des Wassers zu verknüpfen sucht. Dieser hatte zwecks Aufstellung einer Theorie der Lösungen, die der besonderen Konstitution des Wassers Rechnung trüge, eine Hypothese ausgearbeitet, nach der das Eis aus „Trihydrol" $(H_2O)_3$, das fl. Wasser aus einem Gemisch von „Dihydrol" $(H_2O)_2$ und „Trihydrol" und der Dampf aus „Hydrol" (H_2O) bestehen sollten. Trihydrol sollte ein spezifisches Gewicht unter 1 und Dihydrol über 1 haben. Mit zunehmender Temperatur sollte der Gehalt des Wassers an Trihydrol abnehmen. Bousfield erhielt in seiner Arbeit bemerkenswerte Resultate, ohne daß aber natürlich die Frage dadurch als gelöst betrachtet werden konnte.

In weiteren Abhandlungen über die Ausarbeitung einer osmotischen (Dissoziations-) Theorie mit Berücksichtigung der Hydratation, d. h. der wahren Volumina der in Wasser gelösten Moleküle und Ionen, nimmt Bousfield auch die evtl. Anwesenheit von Hydrol schon in fl. Wasser an[119]).]

IV. Hydratation der Kolloide.

Auch bei kolloidal gelösten Substanzen hat man mit Sicherheit eine, wenn vielleicht auch nur geringe Hydratation anzunehmen. So stellte Svedberg[120]) fest, daß das Gesetz von Boyle für sehr verdünnte Lösungen von kolloidalem Gold und Quecksilber gilt, während bei höheren Konzentrationen sich analog zu den oben besprochenen Anomalien der Dampfdrucke, Gefrier- und Siedepunkte beträchtlich zu hohe Werte des osmotischen Druckes ergeben.

Buchner[121]) schloß aus den Zähigkeitsänderungen beim Auflösen von Kolloiden, daß diese eine Wasserhülle besitzen müßten.

Auch machen sich beim Auflösen von Kolloiden Volumkontraktionen bemerklich, wie z. B. Wintgen[122]) für Arsensulfidsole zeigte.

Diese soeben gemachten Angaben beziehen sich auf hydrophobe Kolloide mit ihrer meist in bestimmter Richtung festgelegter Ladung. Es ist aber auch sicher nicht in Zweifel zu ziehen, daß die hydrophilen, in ihrer Ladung unbestimmteren und oft sehr schwach geladenen Kolloide ebenfalls in wäßriger Lösung einen Wassermantel besitzen[123]). Dies folgt schon allein aus Grundprinzipien der Oberflächenspannungsregelung an der Grenze fest-flüssig[124]), auch wenn man von jeder Ladung dieser Kolloide absieht.

V. Restliches über Vorkommen von Hydratation.

Aus demselben Grunde kann es einen nicht wundernehmen, daß nach Lenard[125]), wie oben schon für Gasmoleküle erwähnt, sämtliche in Wasser gelösten Stoffe hydratisiert sein sollen. Einer der vielen Gründe hierfür ist z. B. der, daß nach Oeholm[126]) die Diffusionskonstante der Nichtelektrolyte einen ähnlichen Temperaturkoeffizienten hat, wie die Diffusionskonstante der Ionen, deren Temperaturkoeffizient nach Kohlrausch bekanntlich gleich dem der Fluidität des Wassers ist. Bezüglich der Hydrate von gelösten organischen Stoffen möchte ich auf das oben über Alkohol, Glyzerin und die Zuckerarten Gesagte hinweisen, weiter auf die schon oft zitierte Arbeit von Dhar. Von dort nicht zitierten, als hydratisiert erkannten organischen Stoffen möchte ich hier noch nennen: Oxalsäure, Glyoxylsäure, Mesoxalsäureester, Diketonbernsteinsäure[127]).

Schließlich sei daran erinnert, daß in die erfolgreiche Formel von Stokes als Koeffizient nicht die Reibung zwischen der Wand der fallenden Kugel und der umgebenden Flüssigkeit eingeht, sondern die innere Reibung der letzteren.

(Wie bekannt, gibt es außer den Wasseranlagerungsprodukten, den Hydraten, abgesehen von den Kristallalkohol-, Kristallbenzol- usw. Verbindungen, noch entsprechende Anlagerungsprodukte aller möglicher anderer Moleküle innerhalb der betreffenden Lösungsmittel, die ganz allgemein Solvate genannt werden. Ich möchte mich hier darauf beschränken, die in untenstehender Anmerkung[128]) angegebenen Literaturstellen anzuführen, von denen aus evtl. auch ein Eindringen in die Literatur dieses Gebietes möglich sein wird.)

VI. Das Wesen der Hydratation.

Lorenz[129]) unterscheidet streng zwischen konstitutiv, d. h. in bestimmten stochiometrischen Verhältnissen gebundenem Wasser, wie wir es in



Kristallwasserverbindungen und Wernerschen Komplexsalzen finden, und zwischen den Wasserhüllen, mit denen sich die in Wasser gelösten Teilchen, speziell die Ionen, umgeben, dem eigentlichen Hydratwasser. Nur auf letzteres soll sich die eigentliche Hydrattheorie beziehen.

Auch Remy[130]) und andere machen eine solch strenge Scheidung. Remy nennt das erstere Hydrat-, das letztere dagegen Adhäsionswasser.

Diese scharfe Einteilung kann sicher, um für die Deutung von Experimenten klare Verhältnisse zu schaffen, u. U. wertvolle Dienste leisten, doch werden wir weiter unten sehen, daß bei in Wasser gelösten Stoffen nach unseren heutigen Anschauungen zwischen beiden ein Übergang bestehen muß.

1. Bleiben wir zunächst einmal beim konstitutiven Hydratwasser. Schon im Jahre 1893 entwickelte Werner[131]) hierüber der Koordinationslehre entsprechende, ganz bestimmte Anschauungen, denen wir uns auch heute noch vollkommen anzuschließen vermögen. Das Wasser sollte bei den wasserhaltigen Salzen in der inneren Sphäre an das Kation, der Koordinationszahl entsprechend, gebunden sein. So führt er hier z. B. das Calciumchlorid an, dessen 6 Moleküle Kristallwasser er sich in wäßriger Lösung den Ecken eines Oktaëders entsprechend um das Calciumion angeordnet denkt. Durch seine Versuche über die Ionisierungsgrade der Amminsalze, der Hexaquochromchloride und anderer Verbb. wurde er zu der Überzeugung gedrängt, daß die Hydratation, zum mindesten des Kations (Zentralatomes), die unumgänglich notwendige Vorbedingung zur Dissoziation in wäßriger Lösung überhaupt sei, da die Anionen nur von einem sonst schon koordinativ abgesättigten Zentralatom sich elektrolytisch abzuspalten vermögen. So erklärte er die auffallend schwache Dissoziation von vielen Cadmium- und Quecksilbersalzen dadurch, daß Cd und Hg zu Wasser keine genügende Affinität besäßen. In seinem Werk „Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie"[132]) führt er eine große Reihe von Nickel-, Kobalt-, Zink-, Magnesium-, Calcium-, Strontium-, Eisen- und Aluminiumsalzen an, die sämtlich, ihrer Koordinationszahl 6 entsprechend, mit 6 Molekülen Kristallwasser kristallisieren. Bei einer anderen Reihe von mit 12 H_2O kristallisierenden Salzen (von Mg-, Mn-, Ca-, Co-, Zn- usw.) nimmt er zur Wahrung der Koordinationszahl 6 die Anlagerung von 6 Doppelmolekülen an. Zwischen diesen beiden Formen werden je nach Anzahl der Kristallwassermoleküle Übergänge angenommen und auch evtl. das Anion als mithydratisiert betrachtet.

Soweit uns die Wernerschen Betrachtungen und ihre experimentellen Beweise[133]) nun auch im Verständnis der Hydrate geführt haben, so können sie uns doch über den vollen Aufbau der Hydrate in wäßriger Lösung, vor allem der Ionenhydrate, wie aus dem oben Mitgeteilten wohl klar hervorgeht, bei weitem nicht vollkommen aufklären, wie denn auch Werner in der richtigen Erkenntnis dieser Sachlage stets nur sagte, daß z. B. ein Ca- oder Cr-Ion mindestens 6 H_2O in wäßriger Lösung angelagert hätte, nie aber, daß es nur soviel H_2O besäße.

Erwähnen möchte ich hier, daß sämtliche oben nach Werner angegebenen mit Wasser koordinativ abgesättigten Salze sich von Metallen ableiten, deren Jonen durch alle Untersuchungen über die Hydratation in wäßriger Lösung als relativ stark hydratisiert erkannt sind (s. o.), während die weniger stark hydratisierten Alkalimetalle nur in verhältnismäßig wasserarmen Salzen (s. o.) auftreten und ja auch kaum als Zentralatome Komplexe bilden. Entsprechend verhält es sich mit der Anlagerung von Ammoniak[134]).

2. Von besonderem Interesse ist die Auffassung v. Hevesy's[135]) über das Wesen der Ionenhydratation. Dieser Forscher geht von der auffälligen Tatsache aus, daß alle elektrolytischen Ionenbeweglichkeiten mit Ausnahme der des Wasserstoff- und des Hydroxylions ziemlich von derselben Größenordnung sind. In der Tat liegen, wenn man vom H- und HO-Ion und von den langsameren großen organischen Ionen absieht, bei 18^0 die elektrolytischen Ionenbeweglichkeiten sämtlich zwischen 33,4 für das Lithiumion und 72 für das CrO_4-Ion, trotzdem die aus den Zustandsgleichungen sich ergebenden Volumina der betreffenden Atome und Molekülgruppen teilweise ganz erheblich differieren. Hevesy nimmt nun, um dies zu erklären, an, daß für alle Ionen in Wasser $\frac{E}{R}$ (E = Ladungszahl des Ions, R = Radius desselben) annähernd eine Konstante sei. Diese Annahme bedingt gleiche Beweglichkeiten der Ionen, wenn man voraussetzt, daß für ihre Bewegung die Stokessche Formel gilt. Nach letzterer ist die Schnelligkeit der Bewegung der betreffenden Kugel der treibenden Kraft (E) direkt und dem Radius (R) der Kugel umgekehrt proportional. Das aus $\frac{E}{R}$ = konst. sich ergebende konstante Potential der Ionen in Wasser veranschlagt er nach den absoluten Beweglichkeiten auf ca. 70 Millivolt[136]).

Die so nahe zusammenliegenden Beweglichkeiten der verschiedenen Ionen im elektrischen Felde würden dann so entstehen, daß die Ionen gleicher Wertigkeit um so mehr Wasser anlagerten, je kleiner sie an sich sind, damit R dem für gleichwertige Ionen gleichen E entsprechend auch gleich wird. In Übereinstimmung hiermit haben wir oben gesehen, daß nach den verschiedensten Untersuchungsmethoden die Hydratation der Alkaliionen mit fallendem Atomgewicht (und -radius) zunimmt.

Zweiwertige Ionen werden an sich mit der dop-

pelten Kraft im elektrischen Felde bewegt wie einwertige. Um ihre von den einwertigen Ionen kaum abweichende Beweglichkeit zu erzielen, müssen sie auch $\frac{E}{R}$ konstant zu halten suchen, d. h. für genügend großes R sorgen. Dies geschieht durch eine entsprechend starke Wasseranlagerung. Aus dem im obigen Mitgeteilten wissen wir aber, daß in der Tat die zweiwertigen Metallionen sämtlich in wäßriger Lösung stärker hydratisiert erscheinen, als die einwertigen Alkalimetallionen.

Noch stärker hydratisiert werden dann natürlich zur Erzielung eines genügend großen R die dreiwertigen Metallionen sein müssen, was ebenfalls den Befunden anderer Forscher (s. o.) entspricht.

Besonders interessant werden die Verhältnisse, wenn ein und dasselbe Ion von einer niederen zu einer höheren Wertigkeitsstufe mit größerer Ladung übergeht, da es dann nach Hevesy, um ungefähr gleiche elektrolytische Beweglichkeit (und gleiches Potential) zu behalten, sich durch Wasseranlagerung vergrößern muß. Es gelang Hevesy in der Tat eine solche, und zwar ziemlich quantitativ den Verhältnissen entsprechende Vergrößerung für verschiedene Ionen nachzuweisen, indem er durch besondere Versuche feststellen ließ[137]), daß die Diffusionsgeschwindigkeiten von Fe^{++}- und Fe^{+++}-Ionen sich ungefähr umgekehrt verhalten, wie ihre Ladungszahlen, also wie 3 : 2. Hieraus folgt nach der Stokesschen Formel, daß die Radien der betreffenden Ionen sich direkt verhalten müssen, wie die Ladungszahlen, also wie 2 : 3[138]). Ebenso ließ er feststellen, daß die Diffusionsgeschwindigkeiten von $FeCy_6^{---}$ und $FeCy^{----}$ sich verhielten wie 4 : 3.

Die aus diesen Messungen zu schließenden, der Ladungszahl direkt entsprechenden Größenverschiedenheiten der Radien der Ionen sind nach dem Gesetz von Stokes Voraussetzung für die ungefähr gleichen Ionenbeweglichkeiten der verschieden geladenen und dabei zunächst unter verschiedener treibender Kraft im elektrischen Felde stehenden Ionen. So fand Hevesy[139]) für das Fe^{++}-Ion die Beweglichkeit 48, für das Fe^{+++}-Ion eine solche von 45 bei 18⁰. Bei derselben Temperatur erhielt er für die Beweglichkeit des $FeCy_6^{---}$ 75 und für die des $FeCy_6^{----}$ 72.

Da Kolloide im elektrischen Felde meist ähnliche Beweglichkeiten zeigen wie die Ionen, nimmt Hevesy[140]) auch für sie $\frac{E}{R}$ = konst. = ca. 70 Millivolt an. Doch soll hier, da das gelöste Einzelteilchen von vornherein sehr groß ist, die Regelung der Beweglichkeit nicht durch verschiedene Wasseranlagerung, sondern durch entsprechende, genügend große Einstellung der Ladung vor sich gehen. Diese Verhältnisse gelten aber nach Hevesy nur für feinverteilte Kolloide. Da gröbere noch stärkere Beweglichkeiten haben als Ionen, nimmt er für sie $\frac{E}{R^2}$ = konst. an.

In diesem Zusammenhange ist zu erwähnen, daß Jones[141]) bereits früher durch seine Untersuchungen über Hydratation zu der Ansicht gedrängt wurde, daß das Hydratationsvermögen in vielen Fällen eine inverse Funktion des Atomvolumens sei, ein Ausspruch, der die Grundidee der Hevesyschen Anschauungen bereits in sich enthält. Auch finden sich bei Wegscheider[142]) und Heydweiller[143]) ähnliche Auffassungen der beobachteten Regelmäßigkeiten.

3. Lorenz[144]), dem es, wie oben schon erwähnt, für eine Reihe von Ionen gelang, nach der Stokesschen Formel aus den Beweglichkeiten Größenordnungen für die Ionen zu berechnen, die mit den aus den Zustandsgleichungen für die entsprechenden Molekülgruppen zu berechnenden im Einklang waren, zog hieraus den Schluß, daß diese Ionen nicht merklich hydratisiert sein könnten. Es handelte sich hierbei um folgende Ionen: Einwertige organische Kationen und Anionen, zweiwertige organische Kationen, anorganische komplexe Ionen.

Diese Ionen sind sämtlich an sich schon ziemlich voluminös, haben also nach Hevesy's Theorie keine Veranlassung sich durch Wasseranlagerung zu vergrößern, um eine normale Beweglichkeit zu erhalten, da sie an sich schon genügend langsam wandern[145]).

Für zweiwertige organische Anionen erhielt Lorenz aber nach der Stokesschen Formel „Raumerfüllungszahlen", die merklich größer waren, als die für die betreffenden Molekülgruppen aus den Zustandsgleichungen berechneten[146]).

Hier war also an eine Hydratation zu denken. Trotzdem konnte Lorenz sich zu einer solchen Annahme nicht entschließen und zwar aus folgendem Grunde: Für die mehratomigen anorganischen Anionen erhielt er nach der Stokesschen Formel „Raumerfüllungszahlen", die wohl einesteils größer waren, als die nach den Zustandsgleichungen berechneten, andernteils aber kleiner. Letzteres kann nur seine Erklärung finden in irgendeiner Unzulänglichkeit der zugrunde liegenden Theorie. Dasselbe, nur in noch stärker ausgesprochenem Maße, zeigte sich bei den elementaren Kationen und Anionen: Lithiumion und die Erdalkaliionen wanderten wohl „zu langsam", ergaben also nach Stokes' Formel Volumwerte, die den Ergebnissen früherer Untersuchungen anderer Forscher (s. o.) entsprechend auf Hydratation schließen ließen, dagegen wanderten die Halogenionen und die Kationen K^+, Rb^+ und Cs^+ „zu schnell", d. h. ergaben nach Stokes' Formel Volumwerte, die kleiner waren, als die aus den Zustandsgleichungen berechneten[147]).

Wie wir weiter unten sehen werden, ist dies Ergebnis für nackte Alkaliionen richtig, nicht aber für dito Halogenionen.

Hierdurch wird man erinnert an die oben schon angeführten Versuche Bousfields[148]), die Größe der Ionen nach Stokes Formel aus den Beweglichkeiten zu berechnen, der ebenfalls bestimmt zu kleine Größenwerte erhielt. Wie auch oben schon erwähnt, haben diese Resultate zum mindesten zu einem Teil ihren Grund in der teilweisen Ungültigkeit der Stokesschen Formel für die Ionen in Wasser, da die für diese Verhältnisse besser passende Formel von Cunningham (s. S. 167), die die Stokessche als einen Grenzfall (für $L = 0$) in sich schließt, der jedesmaligen Größe der freien Weglänge der Ionen (L) der Formel nach entsprechend größere Volumwerte für die Ionen ergibt.

Lorenz weist nun darauf hin[149]), daß die Stokessche Formel den Radius der Kugel allein in sich schließt, trotzdem jede Kugel in Wasser sich mit einer mehr oder weniger dicken Oberflächenschicht von Wasser überzieht, und trotzdem, wie der Faktor der Zähigkeit des betreffenden Mediums in der Formel anzeigt, nicht die Reibung zwischen Kugel und Flüssigkeit, sondern die innere Reibung des Mediums, d. h. die Reibung zwischen den Wasserschichten auf der Kugel und dem umgebenden Wasser (im Falle dieses Mediums) für die Formel in Betracht kommt. Infolgedessen legt er seinen Betrachtungen die Anschauung zugrunde, daß auch bei der Berechnung der Ionengrößen aus den Beweglichkeiten nach Stokes' Formel nur die Radien der nackten Ionen sich ergeben dürften, selbst wenn die Ionen von ein paar Wassermolekülschichten umgeben seien.

Hiergegen ist aber natürlich zu berücksichtigen, daß bei im Verhältnis zu den Flüssigkeitsmolekülen enorm großen Kugeln, für die Stokes' Formel aufgestellt wurde, es sich praktisch gleich bleibt, ob zum Radius der Kugel noch die Dicke von ein paar Wassermolekülschichten hinzukommt oder nicht. Man kann hier R also auffassen wie man will. Für Ionen dagegen liegen die Verhältnisse natürlich ganz anders und es ist hier von der größten Bedeutung, daß die Stokessche Formel diese Unklarheit besitzt. Aus folgendem kann man aber wohl doch schließen, daß wenigstens bei Ionen mindestens teilweise die Dicke der anhaftenden Wassermolekülschicht, wenn man das Volum nach der Stokesschen Formel berechnet, in die Radiusgröße mit eingehen muß: Es handelt sich bei den nackten Ionen im Gegensatz zu der Stokesschen Kugel um stark elektrisch geladene Massen. Diese werden infolgedessen, auch abgesehen von der Bildung der gew. Oberflächenschicht, auf die umgebenden Wassermoleküle des Isolators Wasser eine polarisierende Wirkung ausüben und die polarisierten Teilchen anziehen. Dies ist die bekannte Wirkung der Elektrostriktion, auf deren Bedeutung im Falle der Ionen Drude und Nernst schon lange aufmerksam gemacht haben[150]). [P. Debye[150a]) gelang es außerdem aus Erscheinungen der anormalen Dispersion elektrischer Wellen und auf Grund der Tatsache, daß die Dielektrizitätskonstanten der Isolatoren mit abnehmender Temperatur stark zunehmen, zu beweisen, daß im Inneren der Isolatoren stets fertige elektrische Dipole auch ohne Einwirkung eines besonderen Potentials vorhanden sein müssen. Hierdurch wird die Anlagerung von Wassermolekülen an die Ionen noch in ihrem Mechanismus vereinfacht.] Jedenfalls muß sich diese durch elektrische Kräfte bedingte besondere Anlagerung von Wasser an die Ionen dadurch bemerkbar machen, daß das Ion langsamer wandert, als wenn es nur von der gew. Oberflächenschicht bedeckt wäre (wenn man von einer solchen für im Verhältnis zu Wassermolekülen so kleinen Partikeln, wie viele nackte Ionen sind, überhaupt noch sprechen kann). Diese langsamere Wanderung macht sich aber bei der Berechnung nach Stokes' Formel unter allen Umständen als Vergrößerung von R bemerkbar, wenn auch vielleicht nicht direkt proportional der Wasserschichtdicke.

Lorenz versucht, die Auffassung der Ionenhydratation als eine nach Stokes' Formel zu errechnende Ionenvergrößerung ganz beiseite lassend, auf vollständig anderem Wege weiterzukommen. Er geht dabei aus von einer auf seine Veranlassung durch Born[151]) ausgearbeiteten Theorie der Wanderung eines elektrisch geladenen Körpers durch eine Flüssigkeit von elektrischen Dipolen, wobei die Vorstellung einer festen Vereinigung von H_2O-Molekülen mit dem Ion zu einem größeren Körper ganz fallen gelassen wird. Das Ion soll vielmehr (abgesehen von einer etwaigen festen Bindung von Komplexwasser an bestimmte Ionen) sich durch die Dipole des Wassers relativ frei bewegen, so daß letztere gegen das wandernde Ion zurückbleiben. Hierbei muß ihre Achse sich ständig drehen, damit den Ionen das entgegengesetzt geladene Ende der Dipole zugewendet bleibt. Dabei wird Energie verbraucht durch die Drehung der Wasserteilchen, welche man sich so vorzustellen hat, daß sie stets etwas hinter der schon erreichten Stellung des Ions zurückbleibt, so daß letzteres gebremst wird.

Diese Anschauung erhielt eine wesentliche Unterstützung durch eine experimentelle Arbeit von P. Lertes[152]) über diesen Rotationseffekt in Dipolflüssigkeiten.

Der Wassertransport durch Ionen, wie er durch Versuche verschiedener Forscher festgestellt ist (siehe oben), kann nach diesem Modus nur durch einen hinter dem Ion liegenden, mehr oder weniger großen Schwanz von H_2O verursacht werden. (Die Wasserverschiebung müßte also in erster Annäherung proportional der Schwanzlänge und -dicke sein).

Born bezeichnet den aus der Beweglichkeit nach Stokes' Formel berechneten Radius als scheinbaren Radius und entwickelt unter Zugrunde-

legung obiger Anschauung eine Formel, vermittelst deren man aus dem scheinbaren den wahren Radius berechnen soll.

Die Formel lautet:

$$R^* = R\left[1 + \frac{1}{3}\left(\frac{R_0}{R}\right)^4\right] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Hierin bedeuten R^* den nach Stokes' Formel bestimmten scheinbaren Radius, R den wahren Radius und R_0 einen sog. „charakteristischen Radius", der für alle gleichwertigen Ionen in derselben Dipolflüssigkeit und bei derselben Temperatur eine Konstante ist.

Für die großen Ionen, für welche Lorenz aus den Beweglichkeiten nach Stokes' Formel mit den aus den Zustandsgleichungen berechenbaren übereinstimmende Werte erhielt, wird nach der Formel $R^* = R$, je kleiner aber die die Ionen bildenden Molekülgruppen oder gar Atome werden, um so größer wird der Unterschied zwischen scheinbarem und wahrem Radius, wobei $R^* > R$ ist.

Bei der Anwendung seiner Formel auf die Alkali- und Halogenionen erhält er für die Ionenradien Reihenfolgen, die wohl denen der Atomvolumina entsprechen (was ja bei den von Lorenz bestimmten „scheinbaren Radien" nicht der Fall war), doch sind die berechneten „wahren Radien" noch wesentlich kleiner, als sämtliche entsprechenden „scheinbaren" von Lorenz, von denen wir oben schon mitteilten, daß sie für eine Reihe von Ionen merklich kleiner sind, als alle betreffenden aus den Zustandsgleichungen berechenbare Werte. Dies kann man sich für Alkaliionen nach Kossel gut vorstellen, da sie durch Verlust ihres Außenelektrons entstanden zu denken sind, nicht aber für Halogenionen, die ein Elektron angelagert haben, ohne daß die entsprechende positive, das Elektron anziehende Ladung zum Kern hinzugetreten ist. Hier muß man eine Volumvermehrung auch des Ions an sich annehmen, während Lorenz und Born ja auch für die Halogenionen zu kleine Werte bekommen.

Born möchte daher seine Theorie, die Lorenz[153]) treffend als einen Wettstreit zwischen der gew. hydrodynamischen und einer „elektrodynamischen" Wanderung bezeichnet, nur als eine näherungsweise aufgefaßt wissen.

4. Von großem Interesse für die Frage der Ionenhydratation sind auch vor allem die neueren Arbeiten von Fajans[154]) über die Hydratationswärmen der Ionen, da sich hier in Anlehnung an Arbeiten von Born[155]) über „Gitterenergie" und Ionisationswärme ein Weg zu zeigen beginnt, auf dem man die absoluten Hydratationswärmen einzelner Ionen zu bestimmen vermag [und damit nach Born[156]) auch den Umfang eines ruhenden unhydratisierten Ions], ganz abgesehen von anderen hieraus sich ergebenden Ausblicken[157]). Born[158]) versteht unter „Gitterenergie" die Arbeit, welche erforderlich ist, um die Ionen, z. B. eines Alkalihalogenides, aus ihrer Lage im festen Kristall auf unendliche Entfernung voneinander abzutrennen. Diese Vorstellung ist um so ungezwungener, als durch neuere Untersuchungen[159]) es als sicher festgestellt betrachtet werden kann, daß z. B. im Raumgitter der Alkalihalogenide die Gitterpunkte abwechselnd durch positive Alkaliionen und negative Halogenionen besetzt sind. Born berechnete seine Gitterenergien auf zwei verschiedenen Wegen[160]). Seine Resultate wurden von Fajans[161]) durch Umrechnung von Lösungswärmen zum mindesten der Größenordnung nach bestätigt.

Mit dem Bekanntwerden dieser Ionentrennungsarbeiten bietet sich ohne weiteres die Möglichkeit, die Hydratationswärmen von Elektrolyten zu bestimmen, da man die bekannten Lösungswärmen dieser Körper zu stark verdünnten Lösungen auffassen kann als die Summe der Bildungswärme gasförmiger Ionen aus dem betreffenden Stoff (= „Gitterenergie") und der Lösungswärme dieser Ionen in Wasser. Letzteren Effekt bezeichnet Fajans[162]) schlechthin als Hydratationswärme der gasförmigen Ionen.

Da die berechneten Gitterenergien alle ziemlich hohe Werte besitzen, nämlich für Alkalihalogenide in der Größenordnung von 100 bis 200, für Erdalkalihalogenide von 350—500 kcal pro Mol liegen[163]), werden durch die Ionenbildungsarbeit beim Auflösen von Salzen in Wasser große Energiemengen verbraucht. Damit also die hierbei beobachteten verhältnismäßig geringen Wärmeeffekte von $\pm$ 0 bis 30 kcal pro Mol zustande kommen können, muß offenbar die Hydratation große, den Gitterenergiewerten ziemlich gut entsprechende Wärmemengen liefern[164]). Die so sehr einfache Ausrechnung letzterer ergibt bei Betrachtung von Salzreihen mit gleichem Anion resp. Kation Hydratationsreihenfolgen der Ionen, die den oben beschriebenen durchaus entsprechen, aber zum ersten Male genauer definierte Unterschiede durch die berechneten Differenzen der Hydratationswärmen aufweisen. Jedoch sind die erhaltenen Absolutwerte der Salzhydratationswärmen nur als grobe Annäherungen zu betrachten, da die für die Gitterenergien berechneten Werte nach Born selbst noch eine ziemlich hochprozentige Unsicherheit besitzen.

Um einen Ausgangspunkt für die Bestimmung der absoluten Hydratationswärme von einzelnen Ionen aus denen der Salze zu erhalten, versuchte nun Fajans[165]), diese Größe für das Wasserstoff- und Kaliumion in folgender Weise zu bestimmen: Er berechnete nach dem Vorgange von Ostwald[166]) die Wärmetönung, die den Übergang eines Elementes aus dem molekularen Zustand in den Zustand der Lösungsionen begleitet, aus dem betreffenden Potentialsprung π an der Berührungsstelle des Stoffes und der Lösung seiner Ionen, und aus dem Temperaturkoeffizienten von π nach der Formel

$$U = nF\left(\pi - T\frac{d\pi}{dT}\right), \quad . \; . \; . \; . \quad (5)$$

worin F die Ladung eines Grammäquivalentes und n die Wertigkeit des Ions ausdrücken. π bezog er dabei auf den absoluten Nullpunkt des Potentials. Zur Ermittlung der Hydratationswärme des betreffenden Ions war außer U beim Wasserstoff noch die Dissoziationswärme der Molekel in Atome und die Ionisierungsarbeit letzterer, beim Kalium die Verdampfungswärme und ebenfalls die Ionisierungswärme des Atoms zu berücksichtigen, außerdem für beide noch die Verdampfungswärme der Elektronen aus den Stoffen[167]). Hiermit ergaben sich die Hydratationswärmen für das H^+ zu ca. + 260 und für das K^+ zu ca. + 80 kcal[168]) pro Grammatom als angenäherte Werte.

Eine wesentlich bessere Anlehnung an das Experiment erhalten diese Berechnungen durch eine Arbeit von Foote und Mohler[169]). Diese zerlegten nach der Methode von Franck und Hertz gasförmigen Chlorwasserstoff durch Elektronenstoß in freie Wasserstoff- und Chlorionen und zeigten, daß hierzu eine Energiezufuhr von 323 kcal pro Mol erforderlich war[169a]). Da die beobachtete Lösungswärme von 1 Mol HCl in sehr viel Wasser + 17 kcal ist, ergibt sich für die Hydratationswärme des $H^+ + Cl^-$ ein Wert von 340 großen Kalorien. Da für H^+ eine Hydratationswärme von ca. 260 kcal (s. o.) gefunden war, folgt hieraus für Cl^- eine solche von ca. 80 kcal.

Fajans findet bei seinen weiteren Betrachtungen, wegen deren genauerem Studium hier auf die angegebenen Literaturstellen hingewiesen werden muß, daß die Löslichkeit eines Salzes um so größer ist, je größer die Differenz der Hydratationswärmen seiner Ionen. Auf Grund dieser Anschauung und seiner anderen, teilweise an Born anlehnenden, schon angeführten Berechnungen gelangt er zu folgenden Reihen absoluter Hydratationswärmen von Ionen[170]): Na^+ 98, K^+ 82, Rb^+ 76, Cs^+ 72; F^- 129, Cl^- 88, Br^- 79, J^- 68 kcal[171]) pro Grammion. Für doppelt geladene Ionen findet er ungefähr die vierfachen Werte.

Vor allem bemerkenswert bei den Fajansschen Ergebnissen sind unter anderem die enorm hohe Hydratationswärme des H-Ions (260 kcal), das von früheren Forschern (s. o.) vielfach als unhydratisiert angenommen wurde, und die ebenfalls relativ sehr große Hydratationswärme des früher wenig untersuchten Fluorions[172]). Das beobachtete Steigen der Hydratationswärme mit fallender Größe und steigender Ladung der Ionen entspricht den Anschauungen Hevesys (s. o.) und ist, wie auch Fajans anführt, leicht auf die verschiedenen elektrostatischen Arbeiten bei der Anziehung von Wasserdipolen an die Ionen zurückzuführen. Denn die hierbei umgesetzte Energie wird um so größer sein, je größer einerseits die Ladung der Ionen ist und je näher andererseits die Dipole an die Ionenmittelpunkte, in die man sich nach Kossel die Ladung praktisch verlegt denken kann, herantreten können. Letzteres ist natürlich bei kleineren Ionen besser möglich, als bei größeren. (Unter Ion ist hier das zugrunde liegende elektrisch geladene Atom resp. die Molekülgruppe gemeint.) Bei der so zu erklärenden Hydratation der Ionen spielen natürlich auch noch verschiedene negative Faktoren, wie Polarisation der Wassermolekeln, Überwindung der inneren Reibung des Wassers usw. eine Rolle, wodurch ein Teil der Hydratationsenergie verbraucht wird. Die ganze Anschauung entspricht ohne weiteres der von Drude und Nernst aufgestellten Theorie der Elektrostriktion, die sich in den bekannten Volumkontraktionen beim Auflösen von Elektrolyten in Wasser bemerklich macht.

Fajans bestätigte nochmals die Befunde von Hevesy[173]) und älteren Forschern[174]), daß die Volumkontraktion bei der Auflösung zweiwertiger Elektrolyte, ihrer stärkeren Hydratation entsprechend, auch bei Berücksichtigung der Äquivalentgewichte ungleich viel stärker ist, als bei der einwertiger Elektrolyte.

Die der Hydratation des H-Ions entsprechende Volumkontraktion bei Auflösung von Säuren ist in Übereinstimmung mit den Annahmen der oben zitierten anderen Forscher über die mutmaßliche geringe Hydratation des Wasserstoffions wesentlich kleiner, als die bei Auflösung von z. B. entsprechenden Natriumsalzen. Dies steht in direktem Widerspruch zu der sehr hohen, von Fajans gefundenen Hydratationswärme für das H-Ion. Fajans nimmt daher an, daß letztere nicht auf Hydratation in dem oben beschriebenen Sinne, sondern auf die Bildung des Ions H_3O^+ zurückzuführen sei[175]), eine Vorstellung, die bei näherer Überlegung der bei der Auflösung des praktisch punktförmigen Wasserstoffions in der Dipolflüssigkeit Wasser herrschenden Raumverhältnisse und vor allem bei Betrachtung des Kosselschen Wassermolekülmodelles (das nach Reis[176]) auch mit der Dipolität des Wassers in Einklang gebracht werden kann) unzweifelhaft etwas Bestechendes an sich hat.

Für die kleineren Halogenionen (F^-, Cl^-) findet Fajans, daß sie bei der Auflösung eine stärkere Kontraktion bedingen, als die entsprechenden Alkaliionen, was in Übereinstimmung mit den für erstere gefundenen relativ größeren Hydratationswärmen (s. o.) steht. Da in Gasform das Fluorion erheblich größer ist, als das ihm entsprechende Natriumion, paßt dieses Verhalten ebenfalls nicht zu den oben entwickelten Anschauungen über den Hydratationsvorgang. Fajans nimmt deshalb zur Erklärung eine besondere Disymmetrie des Wasserdipoles in der Art an, daß letzterer durch negative Potentiale stärker angezogen wird, als durch positive[177]). Hierzu denkt er sich den



positiven Pol näher an der Peripherie des H_2O-Moleküles liegend als den negativen.

In Anlehnung an ältere Wernersche Anschauungen über das Zustandekommen der Ionisierung durch Bildung von Komplexhydraten[178]) bezeichnet auch Fajans die Hydratisierung der Ionen als das energieliefernde Moment bei der elektrolytischen Dissoziation. Hierbei betont er ausdrücklich, daß auf die Hydratationswärmen der Kationen und Anionen Rücksicht zu nehmen sei und macht durch besondere Überlegungen wahrscheinlich, daß (entsprechend Wernerschen Anschauungen über die Anlagerung von 1 H_2O an das $-SO_4$ in Sulfaten mit 7 H_2O Komplexwasser) in den Hydraten der Fluoride des Kaliums, Rubidiums und Zäsiums das Fluor sogar den Kern des Komplexes bildet. Denn Zäsium und Rubidium sind relativ wenig in Lösung hydratisiert im Gegensatz zum Fluor.

Die Anlagerung von Komplex-(Kristall)wasser und die Anlagerung von H_2O an die gelösten Ionen führt er beide auf dieselbe Ursache zurück, nämlich auf die oben beschriebene elektrostatische Anziehung. Das Komplexwasser muß nur als die direkt am Ion sitzende Schicht am festesten haften. Die Übertragung dieser Anschauungen auf die festen Kristalle der Elektrolyte macht heute keine Schwierigkeiten mehr, da diese als aus fertigen Ionen aufgebaut erkannt sind (s. o.)[179]).

Auch für die Ammoniakkomplexe nimmt er dieselben elektrostatischen Entstehungsursachen an. Hierzu sei angeführt, daß man nach sehr einleuchtenden Überlegungen von W. Hückel[180]) auf Grund Kossel-Lewis-Langmuirscher Anschauungen das Ammoniak neben anderen Wasserstoffverbindungen, wie z. B. auch gasförmigem HCl, ebenfalls als elektrischen Dipol zu betrachten hat, und daß die Reihenfolgen der Bindungsstärke von Ammoniak an z. B. Erdalkalien den oben mitgeteilten Hydratisierungsreihenfolgen genau entsprechen[181]).

Die Hydratation der Ionen in wäßriger Lösung kann nach der durch alles Obige ganz gut gefestigten Anschauung der elektrostatischen Anziehung von Wassermolekülen natürlich nicht zu wohldefinierten Hydraten führen. Als vornehmsten Beweis hierfür führt Fajans die Verdünnungswärmen an. So entwickelt eine Lösung von 1 Mol $ZnCl_2$ in 200 Molen Wasser beim Verdünnen mit weiteren 200 Molen eine Wärmemenge von 0,39 kcal, ein Zeichen davon, daß die „Hydratation" in der Lösung mit 200 Mol H_2O noch nicht vollständig war.

Im Zusammenhang mit all diesen Anschauungen steht denn auch die wichtige Beobachtung von Walden[182]), daß für starke Elektrolyte die lösende Kraft eines Lösungsmittels seiner Dielektrizitätskonstante und damit seiner dissoziierenden Kraft proportional ist. Diese Eigenschaften hängen nach obigem so zusammen: Die Auflösung eines starken Elektrolyten ist gleichbedeutend mit einer Loslösung der Ionen aus seinem Gitter. Diese kann nur durch elektrostatische Solvatation der Ionen von seiten der Dipole des Lösungsmittels ermöglicht werden und fällt demnach um so stärker aus, je höher die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ist, und je mehr und kräftigere Dipole infolgedessen darin vorhanden sind. Fajans zeigt zur Stützung dieser Zusammenhänge an verschiedenen homologen Salzreihen, daß die Tendenz zur Hydratbildung mit zunehmender Löslichkeit allgemein steigt. Hierbei ist aber als besonders wichtig die oben schon erwähnte Entdeckung von Fajans anzuführen, daß die Löslichkeit der Salze nicht einfach proportional den Hydratationswärmen der beteiligten Ionen, sondern proportional der Differenz der Hydratationswärmen zunimmt. So sind z. B. CsF und LiJ sehr leicht löslich, CsJ und LiF dagegen viel schwerer.

5. Interessante Ausblicke auf die absoluten Hydratationsverhältnisse von Elektrolyten geben auch Vergleiche, die v. Hevesy[183]) mit den Leitfähigkeiten von geschmolzenen Elektrolyten zieht. Hier zeigt sich, daß in wäßriger Lösung von z. B. $PbCl_2$ die Hydratation der Ionen resp. ihre Bremsung durch Wasserdipole sehr groß sein muß, da sonst die gute Leitfähigkeit von geschmolzenem $PbCl_2$ eine stark über 100 % liegende vollständige Dissoziation (!) anzeigen würde.

6. Mit den sich eng an die neueste Entwicklung der Physik anlehnenden Arbeiten von Fajans sind wir auf dem heutigen Gipfelpunkt der Hydratforschung angelangt, und es wäre jetzt nur noch folgendes zuzufügen:

Was zunächst die besprochenen Untersuchungen von Lorenz und Born über Ionenbeweglichkeiten angeht, so würden die dabei erhaltenen offenbar zu kleinen Werte für die Ionengröße (vor allem der Halogenionen) sicher größer ausfallen, wenn, wie oben schon erwähnt, statt der Stokesschen die Cunninghamsche Formel verwendet würde. Die passenden Werte für die freien Beweglichkeiten der Ionen würde man allerdings nur durch Ausprobieren und evtl. Vergleich mit anderen Berechnungsarten gewinnen können, da sie zunächst unbekannt sind. Vielleicht ließe aber gerade diese Methode interessante Rückschlüsse auf die Höhe des Polymerisationszustandes des Wassers zu (dessen Vorhandensein sich nebenbei mit zwingender Notwendigkeit aus einem permanenten Dipolcharakter der Wassermoleküle ergibt).

Andererseits ist bei diesen Untersuchungen zu berücksichtigen, daß die nackten Ionen nicht Kugelform, sondern nach Born und Landé[184]) eine Würfelform besitzen, die nach Davey[185]) bei den meisten Ionen mit abgeplatteten Ecken versehen ist. Die für Kugeln berechnete Stokessche, resp. Cunninghamsche Formel wäre also für die

kleineren Ionen entsprechend zu modifizieren. (Erhöhung des Widerstandes bei der Wanderung.)

Was den „elektrodynamischen Wanderungsmodus" der Ionen nach Born und Lorenz (s. o.) angeht, so erscheint die Frage noch weiterer Klärung bedürftig, ob wirklich bei der Wanderung seitlich alle elektrostatisch angezogenen Wassermoleküle bis auf das Komplexwasser, d. h. bei Alkaliionen z. B. das ganze Wasser gegen das Ion zurückbleibt und in den „Schwanz" gerät, von dem dann entsprechend anderes Wasser abreißen muß. Die Festigkeit, mit der das Wasser am Ion haftet, ist nach obigen einleuchtenden Vorstellungen proportional dessen Ladungsgröße und umgekehrt proportional seinem Radius. Nach Born selbst[186]) zieht ein Ion das Wasser „mit einer Kraft an, die einem Druck von etwa 100000 Atm. entspricht". Es ist daher nicht einzusehen, warum nicht z. B. auch an kleinen einwertigen Alkaliionen, wie etwa dem langsamen Lithiumion, Wasser allseitig so festhaften könnte, daß es mitwanderte. Auch das Natrium kommt hier in Frage, denn zur Beurteilung der Größe eines Ions darf man natürlich nicht das Atom- resp. Molekularvolum allein heranziehen. Nach Kosselschen Vorstellungen muß ein Natriumion wesentlich kleiner als ein Natriumatom sein, umgekehrt ein Halogenion wesentlich größer als ein Halogenatom[187]). Dies ist für die Gasionen schon länger bekannt[188]).

Auch ist nicht einzusehen, warum ein mit der gew. Koordinationszahl 6 ausgestattetes Komplexion, wenn es nur hoch genug geladen (Wertigkeit) ist, nicht auch in der zweiten Sphäre u. U. seitlich Wasser mit sich herumschleppen sollte. Hiermit steht in Einklang, daß Lorenz[189]) für die gew. anorganischen Komplexionen aus der Beweglichkeit nach Stokes richtige Größenordnungen der Raumerfüllung zu berechnen vermochte, aber in keinem Falle für 4-wertige Ionen. [Auch erscheint es vielleicht unwahrscheinlich, daß die verhältnismäßig großen Wasserüberführungsunterschiede, wie Lotmar, Garrard, Oppermann, Buchböck und Washburn (s. o.) sie bei ihren Überführungsversuchen fanden, allein durch die verschiedene Dicke und Länge des von den Ionen nach Born nur mitgeschleppten „Wasserschwanzes" bedingt sein sollten. Doch können, wie schon erwähnt, gerade bei diesen Versuchen auch die nicht genau zu überschauenden kataphoretischen Prozesse (s. o.) solche Wirkungen erzeugen, weshalb die Beobachtungen nicht zu hoch veranschlagt werden dürfen. Dies gilt z. B. auch sicher für die Erscheinung, daß bei den Überführungsversuchen das Kaliumion stets mehr Wasser mitschleppte als das ihm entsprechende Chlorion[190]), während die von Fajans berechneten Hydratationswärmen sich umgekehrt verhalten.]

Es ist aber absolut nicht zu bezweifeln, daß die Lorenz-Bornschen Auffassungen einen vielleicht ausschlaggebenden Teil des Vorganges der Ionenwanderung dem Verständnis zugeführt haben, wenn sie auch sicher noch weiterer Ausarbeitung bedürfen.

7. Eine Besonderheit bleibt uns aber hier noch zu besprechen: Fajans bemerkte, wie oben mitgeteilt, daß die Volumkontraktion beim Auflösen des H-Ions in Wasser in gar keinem Verhältnis steht zu seiner hohen Lösungswärme und suchte dies durch Bildung des Ions H_3O^+ zu erklären. Diese Erklärung liegt auf Grund Kosselscher Vorstellungen nahe und würde z. B. auch gut die Erscheinung deuten können, daß das Wasser im Verhältnis zu anderen Lösungsmitteln speziell die Säuren noch wesentlich besser dissoziiert, als an sich schon seiner höheren Dielektrizitatskonstante entspricht, während für die Ionisierung der meisten anderen Elektrolyte nur das Verhältnis der Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittel maßgebend ist.

Eine ähnliche Erscheinung wie beim Wasserstoffion beobachtet man nun auch bei dem kleinen Lithiumion. Dieses zeigt nach Fajans die größte Hydratationswärme unter den Alkaliionen[190a]), und durch eine Reihe von Forschern ist es als das am stärksten hydratisierte unter den Alkaliionen erkannt worden[191]). Doch weist bereits Hevesy[192]) darauf hin, daß die Lösungskontraktion beim Auflösen von LiCl eine auffallend geringe ist und in keinem Verhältnis zu der bei der Auflösung anderer binärer Salze steht (Verhältnis: ca 1 : 4). Auch geht aus der oben mitgeteilten Zusammenstellung der auf verschiedene Methoden gefundenen Hydratationsreihenfolgen hervor, daß das Li^+ verhältnismäßig schlecht aussalzt (teilweise schlechter als das Rb^+). Auch diese Erscheinung scheint darauf hinzuweisen, daß das Li^+ in Lösung eventuell nur wenig Wassermoleküle engagiert, diese aber um so intensiver. Seine hohe Hydratationswärme könnte infolgedessen ähnlich der des H^+ nach Fajans zu erklären sein. Andere Erscheinungen allerdings, wie z. B. die geringe Diffusions- und elektrolytische Beweglichkeit, sprechen dagegen, so daß man es hier vielleicht mit einer Art Übergangsstufe zwischen dem Hydratationsmodus des H^+ und dem der anderen Ionen zu tun hat[193]).

8. Die oben besprochene gegenseitige Annäherung der Beweglichkeiten der Ionen bei hohen Temperaturen (s. o.) kann man sich nach den Errungenschaften der neuesten Arbeiten vielleicht so erklären: Macht man die nach allem Bisherigen plausible Annahme, daß die gew. Wanderung der Ionen zum Teil durch allseitig fest anhaftende Hydratmoleküle beeinflußt wird, zum Teil nach dem Lorenz-Bornschen Modus vor sich geht, so wird hieraus folgen, daß die Verschiedenheiten der Ionenbeweglichkeit bei gew. Temperatur zum großen Teil von für die einzelnen Ionen verschiedener Anteilnahme der beiden Wan-



derungsarten herrühren; denn jede für sich bedingt in verschiedener Art und Weise eine Bremsung, die der Ladung des Ions direkt und seinem Radius umgekehrt proportional ist, so daß jede für sich im Sinne Hevesys (s. o.) auf einen Ausgleich der Beweglichkeiten hinarbeitet. Mit zunehmender Temperatur wird nun die Wasserhülle des Ions, ihrer exothermen Entstehung bei tieferer Temperatur gemäß, mehr und mehr zerfallen müssen. Hierdurch gewinnt der Born-Lorenzsche Wanderungsmechanismus die Überhand und die Gleicheinstellung der Ionenbeweglichkeiten wird einheitlicher und vollständiger. Die Erklärung der Annäherung der Beweglichkeit des H-Ions an die der anderen Ionen bei höheren Temperaturen (s. o.) würde analog durch Zerfall des Fajansschen H_3O^+ und die daraus ebenfalls folgende Regulierung der Beweglichkeit des freiwerdenden H^+ nach dem Born-Lorenzschen Modus geschehen können.

Der Befund Bousfields[194]) (s. o.) der mit steigender Temperatur nach Stokes Formel anscheinend steigenden Ionenradien müßte dann eventuell durch quantitative Verfolgung des Bornschen Wanderungsmodus durch die polymerisierte Dipolflüssigkeit Wasser bei verschiedenen Temperaturen zu erklären sein.

9. Während wir so uns heutzutage von der Hydratisierung der Ionen und „heteropolaren" Verbindungen eine bestimmte, erfreulich klare Vorstellung zu machen imstande sind, ist dies bei im Kosselschen Sinne „homöopolaren" Verbindungen noch keineswegs derart der Fall. Man wird aber wohl nicht fehlgehen in der Annahme, daß es sich auch hier um elektrische Kräfte handelt, sei es nun, daß die betreffenden hydratisierten Stoffe selbst Dipole darstellen, sei es, daß die intermolekularen Gitterkräfte der Körper von genügender Stärke sind, um H_2O-Moleküle an sich zu fesseln. Letztere Kräfte wiederum stehen bekanntlich in direkter Beziehung zu den Oberflächenspannungserscheinungen.

Ob auch die anderen mit dem gelösten Stoff Solvate bildenden Lösungsmittel alle, wie Born[195]) annimmt, Dipole enthalten, muß die Zukunft zeigen.

Zusammenfassung.

I. Es werden die vorliegenden Arbeiten über die Zusammensetzung der Molekül- und Ionenhydrate, vor allem in wäßriger Lösung, bis Anfang 1922 einschließlich kurz besprochen.

II. Es werden die Arbeiten über das Wesen der Hydratation von Werner bis Fajans genauer referiert. Die neuesten Arbeiten scheinen die Frage im Prinzip gelöst zu haben und ergeben weiterhin eine Reihe von Ausblicken und zu prüfenden Fragen.

Münster i. Westf. Chemisches Institut der Universität.

Nachschrift bei der Korrektur.

Die nach der Niederschrift dieser Abhandlung in dieser Zeitschrift erschienenen beiden Arbeiten über Ionenhydration von S. Aschkenasi (Berlin) (Ztschr. f. Elektroch. 28, 58 und 106) darf ich insofern nicht unbeachtet lassen, als sie, und zwar vor allem deren zweite, u. U. imstande sein könnten, bei nicht ganz in dieser Materie Bewanderten Verwirrung hervorzurufen:

Die darin an zwei Stellen vertretene Ansicht, daß nach den Versuchsresultaten von Tammann, Smits, Loomis, Biltz usw. (s. o.) die Hydratation der Ionen mit steigender Konzentration zunehme, wird niemand, der mit dem Massenwirkungsgesetz vertraut ist, teilen können und ist zudem schon vor einer Reihe von Jahren von W. Biltz in einer Polemik gegen Jones (s. o.), soweit das noch nötig war, gründlich abgetan worden.

Die Behauptung, daß der Born-Fajanssche Modus der Ionenhydratation (s. o.) „eine stärkere Beeinflussung des Dampfdruckes hervorrufen müßte, als tatsächlich beobachtet wird", entbehrt jeder hier erforderlichen quantitativen Begründung.

Die C. Drucker und K. Fajans unterschobene ungenügende Kenntnis der Molekularassoziation des Wassers und ihrer Folgen werden diese beiden erfahrenen Forscher wohl nicht ernst nehmen.

Die von Aschkenasi geforderte Berücksichtigung der D. E. des Wassers bei den Fajansschen Berechnungen der Hydratationswärme der Elektrolyte (s. o.) kann nur durch ein grobes Mißverstehen verursacht sein.

Es erübrigt sich hiernach wohl, die noch reichlich vorhandenen zu kritisierenden anderen Stellen der Abhandlung alle besonders anzuführen. Erwähnt sei nur noch, daß die von A. zitierte Arbeit von Roth [Ztschr. f. physik. Ch. 79, 599 (1912)] in einer vom Verfasser durchaus abweichenden und weder mit Tabellen noch Text übereinstimmender Weise interpretiert ist.

Die Unmöglichkeit des Auftretens einer ausgesprochen „stufenweisen Hydratation" im Sinne Aschkenasis geht aus den bisher vorliegenden Arbeiten (s. o.) wohl zur Genüge hervor.

1) Die letzte sehr ausführliche Literaturzusammenstellung über Hydrate und Solvate überhaupt findet sich bei N. R. Dhar, Ztschr. f. Elektrochem. **20**, 57 (1914). — 2) Vgl. z. B. in der Literatur die Untersuchungen über Hydrate des NaCl, KOH, NaOH usw. — 3) Ztschr. f anorg. u. allg. Ch. **20**, 453 (1899). — 4) Näheres über deren Theorie z. B. bei R. Ruer, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **59**, 1 (1907), weiter bei Tammann, Nernst und anderen. — 5) Ztschr. f. physik. Ch. **10**, 477 (1892), oder vgl z. B. die schöne Arbeit von Pickering, Journ. of the Chem. Soc. **63**, 890 (1893) über die Hydrate des Natrium- und Kaliumhydroxydes. — 6) Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **85**, 401 (1912). — 7) Vgl. z. B. R. Lorenz, Nernst-Festschrift 226 (1914), oder Hevesy, Jahrb. Radioakt. u. Elektronik XIII, 281 (1916). — 8) Ztschr. f. physik. Ch. **63**, 641 (1908). — 9) Journ. of the Chem. Soc. London **105**, 600 (1914) und Proc. Royal Soc. London, Serie A, **90**, 544 (1914). — 10) Wiedemanns Annalen **42**, 513 (1893) und ebenda **62**, 616 (1897). — 11) Ztschr. f. physik. Ch. **39**, 385 (1902). — 12) Ztschr. f. physik.

Ch. **2**, 491 (1888). — 13) Entsprechende Beobachtungen machte schon 1887 Tammann [Mém. Acad. Pétersb. **7**, 35 (1887)] für den Dampfdruck verschieden konzentrierter Salzlösungen bei 100°. — 14) Wiedemanns Ann. **51**, 500 (1894); ebenda **57**, 465 (1896); ebenda **60**, 523 (1896). — 15) Recherches sur les congelations. Gauthier et Villars, Paris 1896. — 16) Die ersten Arbeiten dieser Forscher hierüber sind: Jones u. Chambers, Amer. chem. Journ. **23**, 89 (1900) u. Chambers u. Frazer, l. c. **23**, 512 (1900). Eine Zusammenfassung der gesamten Arbeiten von Jones und Mitarbeitern über Solvate, die auch von anderen Gesichtspunkten als dem oben genannten ausgehen, bei Jones, Ztschr. f. physik. Ch. **74**, 325 (1910) u. Ztschr. f. Elektroch. **20**, 552 (1914). — 17) Ztschr. f. physik. Ch. **40**, 185 (1902). — 18) Die Dissoziationsverhältnisse dieser Salze sind bei Aufstellung der Reihen als gleich angenommen worden. — 18a) Ztschr. f. physik. Ch. **79**, 599 (1912). — 19) Ztschr. f. physik. Ch. **74**, 325 (1910). — 20) Journ. Physical Chem. **5**, 362 (1901). — 21) Faraday, Soc. Trans. **3**, 140 (1907). — 22) Vgl. Philip u. Bramley, Journ. Chem. Soc. **107**, 377 (1915). Bousfield, Proc. Royal Soc. London **105**, 600 (1914). Washburn, Jahrb. Radiakt. u. Elektronik **5**, 493 (1908) u. **6**, 69 (1909). — 23) l. c. — 24) Ztschr. f. physik. Ch. **39**, 385 (1902). — 25) Mém. Acad. Pétersb. **7**, 35 (1887). — 26) Ztschr. f. physik. Ch. **33**, 401 (1900). — 27) Ztschr. f. physik. Ch. **40**, 611 (1902). — 28) Journ. Chem. Soc. London **107**, 377 (1915). — 29) Atti R. Accad. dei Lincei, Roma **5**, 23 I, 88 (1914). — 30) In Analogie zu früheren Versuchen anderer Forscher vgl. N. Dhar, l. c. 77. — 31) Atti R. Accad. dei Lincei, Roma **5**, 24 II, 461 (1915). — 32) Journ. Chem. Soc. London **115**, 119 (1919). — 33) Ztschr. f. physik. Ch. **49**, 287 (1904). — 34) Vgl. N. R. Dhar, l. c. — 35) Amer. Chem. Soc. **38**, 1161 (1916). — 36) Chem. News **116**, 312 (1917). — 37) Scheikund. Verhandel. 271 (1864) u. Gmelin-Kraut, 7. Aufl., Bd. II 1 (1906) z. B. 33. — 38) E. Baur, Sammlung Ahrens VIII, 485 (1903). — 39) Weitere bei N. R. Dhar, Ztschr. f. Elektrochem. **20**, 57 (1914). — 40) Liebigs Ann. **123**, 93 (1862). — 41) Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **41**, 19 (1904). — 42) Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**, 4113 (1901). — 43) Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien; Math. naturw. Kl. **116**, IIb, 789 (1907). — 44) Journ. Chem. Soc. **91**, 83 (1907) u. **93**, 2179 (1908). — 45) Ztschr. f. physik. Ch. **46**, 873 (1903). — 46) Mém. Sav. Etrang. **9**, 433. — 47) Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **29**, 813 (1921). — 48) Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **40**, 281 (1921). — 49) Vgl. N. R. Dhar, l. c. 75, s. a. Thole, Journ. Chem. Soc. London **103**, 1108 (1913). — 50) Dies tritt unter dem Namen „negative Viskosität" bei Auflösung vieler Salze in Wasser ein. Vgl. hierüber z. B. die Ansicht von Bousfield (Ztschr. f. physik. Ch. **53**, 310 (1905), der die Erscheinung mit einem Abbau der komplexen Wassermoleküle durch die sich hydratisierenden Ionen zu erklären sucht. „Negative Viskosität" wird immer dann auftreten, wenn der zu einem Lösungsmittel zugegebene Stoff kleinere Moleküle als dieses besitzt und sich nicht zu stark solvatisiert, wie es bei obigen Viskositätskurven der Fall ist. — 51) Vgl. z. B. Dunstan u. Thole, Trans. Ch. Soc. **95**, 1556 (1909). — 52) Vgl. N. R. Dhar, l. c. — 53) Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 833 (1916). — 54) Ztschr. f. Elektrochem. **20**, 57 (1914). — 55) Jahrb. Radioakt. u. Elektronik **5**, 493 (1908) u. **6**, 69 (1909). — 56) „Die Anomalien der starken Elektrolyte". Samml. Ahrens **10** (1905). — 57) Samml. Ahrens **8**, 466 (1903). — 58) N. R. Dhar, l. c. — 59) Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 68 (1900). — 60) Ztschr. f. physik. Ch. **55**, 563 (1906). — 61) Ztschr. f. physik. Ch. **66**, 513 (1909). — 62) Ztschr. f. physik. Ch. **89**, 529 (1915). — 63) Ztschr. f. physik. Ch. **66**, 672 (1909). — 64) Ztschr. f. physik. Ch. **55**, 244 (1906). — 65) Vgl. auch Pissarjewsky u. Karp, Ztschr. f. physik. Ch. **63**, 257 (1908). — 66) Ztschr. f. physik. Ch. **89**, 467 (1915). — 67) Ztschr. f. physik. Ch. **53**, 257 (1905). — 68) Vgl. z. B. Fajans, Naturwissenschaften **9**, 729 (1921). — 69) Proc. Royal Soc. **83**, 357 (1910). Wohl kaum noch kommt hier in Betracht die Formel von Knudsen-Weber [Ann. d. Physik **36** (1911)]. — 70) Ztschr. f. physik. Ch. **53**, 257 (1905). — 71) N. R. Dhar, l. c. 64 Anmerkung [13] von Drucker. — 72) Weiter unten werden wir sehen, daß nach heutigen Anschauungen unhydratisierte Kationen in der Tat kleiner sind als die entsprechenden Atome, bei Anionen muß dann aber das Umgekehrte der Fall sein. — 73) Vgl. z. B. Ztschr. f. Elektrochem. **26**, 424 (1920). Eine der letzten Arbeiten in Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **118**, 209 (1921). Eine Zusammenfassung in dem Buche „Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit" von R. Lorenz. Leipzig 1922, Verlag von L. Voß. — 74) Über eine evtl. direkte Erklärungsmöglichkeit dieser zu kleinen Werte auf Grund der hier herrschenden Ungültigkeit der Stokesschen Formel vgl. das oben zu den analogen Werten von Bousfield Gesagte. Weiteres hierzu weiter unten! — 75) Ztschr. f. Elektrochem. **26**, 401 (1920). — 76) Ztschr. f. Elektrochem. **14**, 509 (1908). — 77) Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **61**, 129 (1908). — 78) Ztschr. f. Elektrochem. **14**, 765 (1908). — 79) l. c. — 80) Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **109**, 275 (1920). — 81) Vgl. Fajans, l. c. — 82) Eine ausführliche Darstellung der ganzen Betrachtungen Bjerrums, speziell in ihrer Beziehung zu dem Verhalten starker Elektrolyte, findet sich bei Eberth, „Forschungen über die Anomalien starker Elektrolyte". Jahrb. Radioakt. u. Elektronik **18**, 134 (1921). — 82a) Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 2532 (1917). — 83) Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 239 (1920). — 84) Ebenda 301. — 85) Ebenda 1556. — 86) Getmann, l. c. — 87) Journ. Chem. Soc. London **111**, 470 (1917). — 88) Ztschr. f. Elektrochem. **28**, 40 (1922). — 88a) Ztschr. f. Physik **6**, 229 (1921). — 88b) Ztschr. f. Elektroch. **28**, 122 (1922). — 89) Göttinger Nachrichten, Math. naturwiss. Kl. (1900) H. 1. — 90) Jahrb. Radioakt. u. Elekronik XIII, 271 (1916). — 91) Ztschr. f. physik. Ch. **53**, 317 (1905). Journ. Chem. Soc. **81** 939 (1902). — 92) Ztschr. f. physik. Ch. **52**, 224 (1905). — 93) Amer. Chem. Journ. **37**, 126, 207, 244 (1907); **41**, 163, 276 (1909); **45**, 1 (1911). — 94) Letzte Arbeit: Dolezalek u. Schulze, Ztschr. f. physik. Ch. **98**, 395 (1921). — 95) Jones, Ztschr. f. Elektrochem. **20**, 552 (1914). — 96) Verh. Deutsch. Physik. Ges. **5**, 90 (1903). — 97) Ztschr. f. Elektrochem. **20**, 57 (1914). — 98) Ztschr. f. Elektrochem. **20**, 80 (1914). — 99) Die Werte für die in einer Klammer zusammengefaßten Ionen sind ungefähr gleich. — 100) Bousfield, Chem. News **116**, 312 (1917). — 101) v. Hevesy, Jahrb. Radiakt. u. Elektronik XIII, 271 (1916). — 102) Remy, Ztschr. f. physik. Ch. **89**, 467 (1915). — 103) Ders., ebenda **89**, 529. — 104) Philip u. Bramlay, Journ. Chem. Soc. **107**, 377 (1915). — 105) Bjerrum, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **109**, 275 (1920). — 106) Isgarischew u. Berkmann, Ztschr. f. Elektrochem. **28**, 46 (1922). — 107) K. Fajans, Naturwissenschaften **9**, 729 (1921). Dort auch bestimmte Angaben über die Größe der Hydratationswärme. Näheres hierüber siehe unten! 108) Weitere Reihenfolgen noch in den oben zitierten neueren ausländischen Arbeiten. — 109) Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 1832 (1920). — 109a) Nach P. Knipping [Ztschr. f. Physik **7**, 321 (1921)], 331 kcal. — 110) Ann. d. Physik **47**, 475 (1915). — 111) Amer. Chem. Journ. **34**, 357 (1905). — 112) Vgl. Noyes, Melcher, Cooper u. Eastman, Ztschr. f. physik. Ch. **70**, 335 (1910). — 113) Weiter unten werden wir sehen, daß zwischen diesen beiden Größen bei kleineren Ionen wohl zu unterscheiden ist. — 114) Ztschr. f. Elektrochem. **27**, 21 (1921). — 115) Ztschr. f. physik. Ch. **53**, 257 (1905). — 115a) Ztschr. f. Elektroch. **26**, 513 (1929. — 116) Nach Berechnungen von P. Debye (Physikal. Ztschr. **13**, 97 (1912)) enthält das Wasser, wie alle Isolatoren, Dipole nicht nur unter der Wirkung elektrischer Felder, sondern permanent. — 117) Ztchr. f. physik. Ch. **53**, 257 (1905). — 118) Philos. Magazine **1**, 460 (1900). — 119) Vgl. z. B. Bousfield, Journ. Chem. Soc. London **105**, 1809 (1914). Von weiteren Arbeiten desselben Forschers über eine osmotische Theorie unter Berücksichtigung der Hydration seien genannt:

Proc. Royal Soc. London, Serie A **90**, 544 (1914) u. Journ. Chem. Soc. London **105**, 600 (1914). Eine der neuesten Arbeiten in Trans. Faraday Soc. **15**, 74 (1920). — 120) Ztschr. f. physik. Ch. **73**, 547 (1910). — 121) Amsterdam Proc. **16**, 16 (1913). — 122) Kolloidchem. Beih. **7**, 251 (1915). — 123) Vgl. hierzu Zsigmondy, „Kolloidchemie", 3. Aufl. 99 (1920). — 124) Vgl. H. Freundlich, „Kapillarchemie". Leipzig 1920. — 125) Ann. d. Physik **47**, 475 (1915). — 126) Ber. d. Nobelinstituts 2, Nr. 25, 552 (1912). — 127) Vgl. Richter, „Org. Chemie", 9. Aufl. — 128) Jones, Ztschr. f. physik. Ch. **74**, 325 (1910). N. R. Dhar, l. c. P. Walden, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **113**, 125 (1920) u. Ztschr. f. Elektrochem. **27**, 34 (1921). — 129) Ztschr. f. Elektrochem. **26**, 424 (1920). — 130) Ztschr. f. physik. Ch. **89**, 467 (1915). — 131) Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **8**, 294 (1893). — 132) Braunschweig 1909, S. 145. — 133) Hydratisomerie, Ionisierungsvermögen usw. — 134) Gaus, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **25**, 236 (1900). — 135) Jahrb. Radioakt. u. Elektronik XI, 419 (1914) u. XIII, 271 (1916). — 136) Kolloid-Zschr. **21**, 129 (1918). — 137) Durch Bieskei, s. Hevesy, Jahrb. Radioakt. u. Elektronik XI, 428 (1914). — 138) Dies entspricht zufällig genau den beiden Kristallwasserverbindungen $FeCl_2$ — 4 H_2O und $FeCl_3$ — 6 H_2O. — 139) Ebenda XIII, 274 (1916). — 140) Kolloid-Ztschr. **21**, 129 (1918). — 141) Ztschr. f. physik. Ch. **74**, 325 (1910). — 142) Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, III, Abt. IIb, 441 (1902). — 143) Verh. Deutsch. Physik. Ges. **15**, 821 (1913). — 144) Ztschr. f. Elektrochem. **26**, 424 (1920) u. „Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit". Leipzig 1922. Verl. v. L. Voß. — 145) Vgl. auch Hevesy, Ztschr. f. Elektrochem. **27**, 77 (1921). — 146) Lorenz, l. c. — 147) l. c. — 148) Ztschr. f. physik. Ch. **53**, 257 (1905). Vgl. auch N. R. Dhar, l. c. 63, Anm. [12]. — 149) Ztschr. f. Elektrochem. **26**, 427 (1920). — 150) Ztschr. f. physik. Ch. **15**, 79 (1894). — 150a) Physikal. Ztschr. **13**, 97 (1912). Verh. Deutsch. Physik. Ges. **15**, 777 (1913). — 151) Ztschr. f. Physik **1**, 221 (1920) u. Ztschr. f. Elektrochem. **26**, 401 (1920). — 152) Ztschr. f. Physik **4**, 315 (1921) u. **6**, 56 (1921). — 153) Ztschr. f. Elektrochem. **26**, 424 (1920). — 154) Literatur bei Fajans, Naturwissenschaften **9**, 729 (1921). — 155) Verh. Deutsch. Physik. Ges. **21**, 13 u. 679 (1919) u. Naturwiss. **8**, 373 (1920). — 156) Ztschr. f. Physik **1**, 45 (1920). — 157) Vgl. Fajans, l. c. u. Verh. Deutsch. Physik. Ges. **21**, 558 (1919) u. Naturwiss. **9**, 729 (1921). — 158) Verh. Deutsch. Physik. Ges. **21**, 13 (1919). — 159) Debye u. Scherrer, Physikal. Ztschr. **19**, 474 (1918). — 160) l. c. — 161) Verh. Deutsch. Physik. Ges. **21**, 539 (1919). — 162) Verh. Deutsch. Physik. Ges. **21**, 549 u. 709 (1919). — 163) Born, l. c. — 164) Diese Zerlegung des Lösungsaktes in zwei Teile erfaßt den betr. Vorgang gründlicher, als die Vorstellung der durch die D. E. des Wassers herabgesetzten Ionentrennungsarbeit. — 165) Verh. Deutsch. Physik. Ges. **21**, 552 (1919). — 166) Ztschr. f. physik. Ch. **11**, 506 (1893). 167) Verh. Deutsch. Physik. Ges. **21**, 709 (1919). — 168) Fajans, l. c. — 169) Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 1832 (1920). — 169a) P. Knipping [Ztschr. f. Phyik **7**, 321 (1921)] fand für denselben Prozeß 331 kcal. — 170) Naturwissensch. **9**, 733 (1921). — 171) Die angegebenen Absolutwerte haben noch eine Unsicherheit von mehreren Prozent, nicht aber die Differenzen der Absolutwerte. — 172) Für das HO-Ion nimmt er eine noch größere Hydratationswärme an, als für das Fluorin. Zwischen F^- und Cl^- liegen noch nach abnehmenden Hydrationswärmen CO_3^{--} und SO_4^{--} (s. auch S. 169 Nr. XXIII). 173) Jahrb. Radioakt. u. Elektronik **13**, 285 (1916). — 174) Vgl. N. R. Dhar, l. c. — 175) Naturwissensch. l. c., 734. — 176) Ztschr. f. Elektrochem. **26**, 507 (1920). — 177) Vgl. auch M. Born, Ztschr. f. Physik **1**, 247 (1920) u. R. Lorenz, Ztschr. f. Elektrochem. **26**, 224 (1920). — 178) Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **3**, 296 (1893). — 179) Debye u. Scherrer, Physikal. Ztschr. **19**, 474 (1918). — 180) Ztschr. f. Elektrochem. **27**, 305 (1921). — 181) Gaus, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **25**, 236 (1900). — 182) Ztschr. f. physik. Ch. **55**, 704 (1906). — 183) Jahrb. f. Radioakt. u. Elektronik XIII, 281 (1916). — 184) Verh. Deutsch. Physik. Ges. **20**, 210 (1918). — 185) Physical Review [2] **17**, 402 (1921). Vgl. auch Bohr, Nature **107**, 104 (1921). — 186) Ztschr. f. Elektrochem. **26**, 511 (1920). — 187) Vgl. auch Born, Ztschr. f. Physik **1**, 45 (1920). — 188) Vgl. Fajans, Naturwissenschaften, l. c. — 189) Ztschr. f. Elektrochem. **26**, 424 (1920). — 190) Vgl. Washburn, Ztschr. f. physik. Ch. **66**, 547 (1909). Eine Aufladung der als Indikatoren verwandten Nichtelektrolyte durch Cl^- ist hier möglich, wenn nicht wahrscheinlich. — 190a) Eine genauere Bestimmung der Gitterenergie seiner Salze steht allerdings noch aus. — 191) Vgl. die oben gegebene Zusammenstellung der nach verschiedenen Methoden gefundenen Hydratationsreihenfolgen. — 192) Jahrb. Radioakt. u. Elektronik XIII, 286, [Anm. 1] (1916). — 193) Für das Be^{++} sind ähnlich interessante Verhältnisse zu erwarten, weshalb Verf. z. Z. mit einer Untersuchung von dessen Hydratationsverhältnissen sich befaßt. — 194) Ztschr. f. physik. Ch. **53**, 257 (1905). — 195) l. c.

ÜBER EINEN APPARAT ZUR DIREKTEN WIDERSTANDSERHITZUNG AUF SEHR HOHE TEMPERATUREN MIT VORRICHTUNG ZUR GLEICHZEITIGEN AUSÜBUNG EINES MECHANISCHEN DRUCKES.

Von *F. Sauerwald.*

(Mitteilungen aus dem Metallhüttenmännischen Institut der Technischen Hochschule Breslau.)

Die Erreichung einer sehr hohen Temperatur unter gleichzeitiger Ausübung eines erheblichen Druckes stößt auf recht erhebliche Schwierigkeiten. Wenn hier von hohen Temperaturen gesprochen wird, so sollen darunter solche von etwa 2000° und darüber gemeint sein. Bei der Druckwirkung ist zu unterscheiden zwischen hydrostatischen und mechanischen Drucken. Der zu beschreibende Apparat ist zur Ausübung eines mechanischen Druckes bei hohen Temperaturen konstruiert. Derselbe soll außerdem die Möglichkeit gewähren, die Erhitzung in einer beliebigen Gasatmosphäre vorzunehmen, sowie dauernd die Temperatur des zu untersuchenden Körpers bestimmen zu können. Außerdem sollte bei der Konstruktion Rücksicht auf den Umstand genommen werden, daß von den zu untersuchenden Materialien teilweise nur geringe Mengen zur Verfügung standen.

Der der hohen Temperatur und dem Druck auszusetzende Körper in Stabform dient selbst als Widerstand für einen starken elektrischen Strom. Er soll etwa 0,16 bis 0,36 qcm Querschnitt haben und entweder 11 cm oder 6 cm lang sein. Diese Dimensionen lehnen sich an die von Ruff[1]) zur direkten Widerstandserhitzung gewählten an.

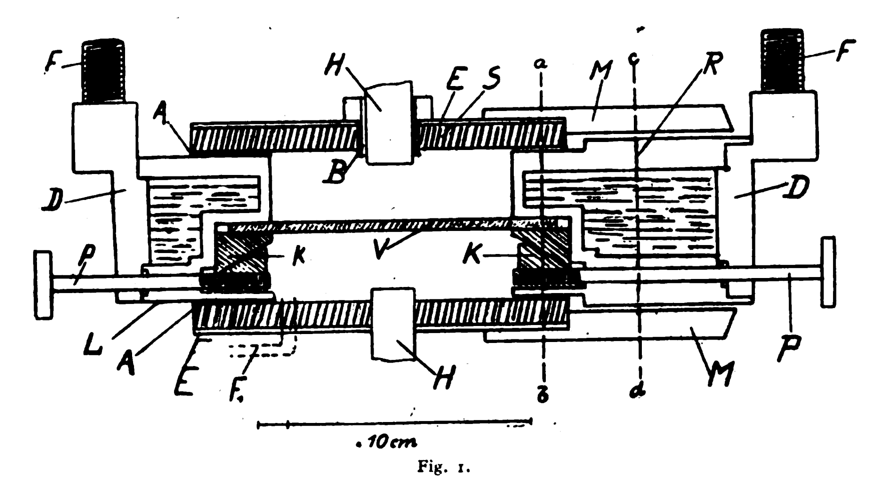
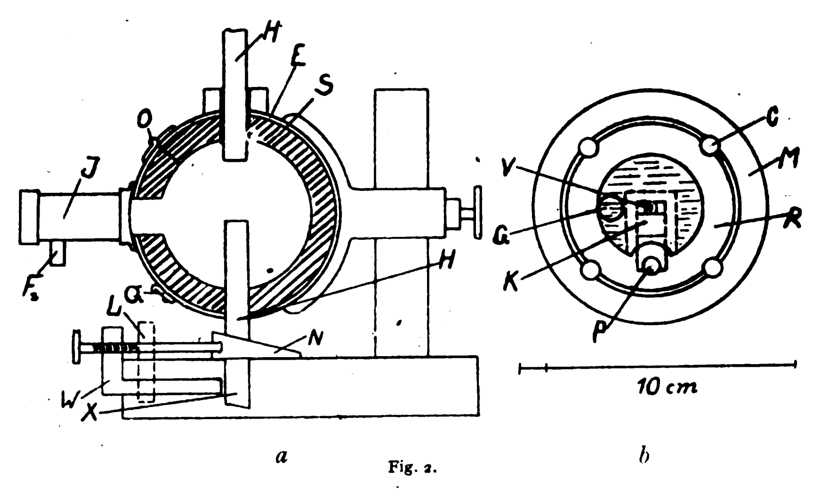


Fig. 1.



a Fig. 2. b

In der Fig. 1 ist ein Längsschnitt durch den Apparat, in Fig. 2b ein Querschnitt in der Ebene *d c* der Fig. 1, in Fig. 2a ein Querschnitt durch die Mitte, sowie die äußere Armatur des Apparates gezeichnet. Alle Figuren sind maßstäblich in ca. 2,7facher Verkleinerung.

Der zu erhitzende Stab ist mit *V* bezeichnet. *R* und *L* bezeichnen die rechte und linke zylindrisch geformte Elektrode, in die der Stab eingespannt wird. Dieselben bestehen aus Rotguß, sind hohl und von innen mit H_2O gekühlt; die Zuleitungsrohre gehen durch den aufschraubbaren eisernen Deckel *D*. Das eine Zuleitungsrohr reicht jeweils bis auf den Boden der Elektrode und erscheint im Schnitt bei *G* in Fig. 2b. Das andere führt nur eben durch den Deckel *D*. Der letztere hat nach oben einen Fortsatz mit der dicken Spindel *S*, an die Kabel von 5 cm Dicke angeschlossen werden können. Das Festklemmen der Versuchsstäbe in jeder Elektrode erfolgt mittels eines Paares von Kupferkeilen *K*, die in einer Aussparung der inneren Bodenflächen der Elektroden sitzen und von denen der obere sich in vertikaler Richtung bewegt, wenn der untere mit der festgelegten Schraubenspindel *P* horizontal bewegt wird. Die Schnittebene *a* — *b* der Einspannungsvorrichtung erscheint gestrichelt in der Zeichnung 2b. Die linke Elektrode ist mit isolierenden Asbestschichten fest in ein gleichfalls zylindrisches Schamotterohr *S* eingefügt, welches seinerseits der besseren Haltbarkeit wegen in einem Mantel *E* aus Eisenblech sitzt. Auf diesem sitzt ein eiserner Stutzen *M* auf, der den ganzen Zylinder nach rechts verlängert. In diesem Stutzen *M* läuft nun die rechte Elektrode mittels 4 Reihen von Stahlkugeln in horizontaler Richtung leicht verschiebbar. Die Kugeln rollen in 8 halbkreisförmigen Nuten *C* von *M* und *R* und sind durch Stifte überall vor Herausfallen gesichert. Beide bei *F* anzuschließende Kabel sind in geeigneter Weise auszubalancieren, die Bewegung der Elektrode *R* kann noch durch einen über Rollen geführten Zug von Gewichten geregelt werden. Der mittlere Zylinder ist, wie Fig. 2a zeigt, an einem kräftigen Stativ verschiebbar befestigt. Der innere Raum ist mittels einer Tür mit Scharnier *O* und Riegel *Q* zugänglich. Vorn trägt dieselbe einen Tubus *J*, der durch ein Glimmerfenster verschlossen ist. Er ermöglicht eine direkte Beobachtung des Stabes *V*. Der Mantel *S* ist auch noch in einer zweiten Form von halber Länge ausgeführt worden, in den die Elektroden genau so hineinpassen, wie in den gezeichneten, um auch kürzere Stäbe erhitzen zu können. Bei F_1 und F_2 sind Gaseinleitungsstutzen angebracht. Bei einem lebhaften Strom des zu verwendenden Gases, z. B. H_2, ist der Apparat dicht genug, um eine Oxydation mit Sicherheit zu verhindern. An dem schrägen äußeren Ende von *M* ist zur Dichtung noch ein auf *R* leise schleifender Kartonring angebracht. Der Gasstrom von F_2, der auf den Stab zugerichtet ist, sorgt für eine von Dämpfen freie Visierlinie.

Zur Ausübung eines mechanischen Druckes sind die Stempel *H* durch den Ofenmantel geführt, der obere durch eine Stopfbuchse *B*. Der untere Stempel *H* ist in Fig. 2a so gezeichnet, daß ein eingespannter Stab gerade auf ihm ruhen würde. Er steht dabei auf dem eisernen Keil *N*, der seinerseits durch den Winkel *W* mit einer Schraubenspindel in seiner Lage gehalten wird. Dabei ist der Winkel *W*, der in einer Aussparung des Bodens beweglich ist, durch den Vorstecker *L*,

der nur angedeutet ist, festgehalten. Wenn letzterer entfernt wird, kann Winkel mit Spindel und Keil herausgenommen werden und *H* fällt in eine senkrechte Nut des Bodenstückes. Geringere Verschiebung des unteren Stempels *H* kann mit der Schraubenspindel bewirkt werden, wenn der Winkel mit dem Vorstecker befestigt ist. Der Hauptdruck kann von dem oberen Stempel mit einer Presse, oder auch z. B. mit Hämmern gegeben werden, ein geringerer, auch von unten durch Anziehen der Keilspindel. Für Druckwirkung bei tieferen Temperaturen können die eisernen Stempel direkt benutzt werden. Für höhere Temperatur ist es nötig, sie mit feuerfesten Köpfen zu versehen, z. B. aus Wolfram oder auch Kohle von möglichst hoher Festigkeit. Wenn ein heißer Stab gedrückt werden soll, tritt natürlich im Moment des Aufsetzens der Druckstempel eine erhebliche Abkühlung ein. Man ist aber immer in der Lage, die Temperatur zu beobachten und die Stromzufuhr zu regulieren. Bei sehr hohen Temperaturen muß man so arbeiten, daß der Druck mit großer Plötzlichkeit einsetzt, damit die Druckwirkung vor allzu großer Abkühlung erfolgt.

Verwendung fand der Apparat zunächst bei Untersuchung von Kristallisationsvorgängen in Stäben, die aus pulverförmigem Wolfram durch Pressung hergestellt waren. Diese Versuche sind in allgemeinerem Zusammenhang anderen Ortes [2]) dargestellt. Daran anschließende Versuche über die Einwirkung eines mechanischen Druckes auf die Struktur von Wolframkörpern mußten vorläufig abgebrochen werden.

Einige Versuche über das Verhalten von Kohlenstoff bei hohen Temperaturen sind in der nachstehenden Mitteilung beschrieben.

[1]) S. z. B. Ruff und Wunsch, Ztschr. f. anorg. u. Ch. 85, 292 (1914). — 2) Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 1922.

ÜBER DAS VERHALTEN DES KOHLENSTOFFS BEI HOHEN TEMPERATUREN.

Von *F. Sauerwald.*

(Mitteilungen aus dem Metallhüttenmännischen Institut der Technischen Hochschule Breslau.)

Durch einige Veröffentlichungen von Ryschkewitsch[1]) und Münch[2]) in dieser Zeitschrift hat das Problem des Verhaltens des Kohlenstoffes bei hohen Temperaturen wieder erneut an Interesse gewonnen. Da nun der in der voranstehenden Mitteilung beschriebene Apparat, der die in Frage stehenden Temperaturen zu erreichen gestattete, zur Verfügung stand, wurden mit demselben einige Versuche ausgeführt, um zu sehen, inwieweit die Erhitzung von Kohlenstäben auf sehr hohe Temperatur, ähnliche Resultate, wie die von Ryschkewitsch und Münch beobachteten ergeben würde.

Zur Erhitzung wurde die kürzere Form des oben beschriebenen Apparates benutzt. Die verwendeten Kohlenstäbe hatten einen Querschnitt von 16 bis 36 qmm und eine Länge von 6 cm. Die Enden der Stäbe, soweit sie in den Elektroden saßen, waren galvanisch verkupfert, um den Übergangswiderstand möglichst klein zu machen. Die Erhitzung erfolgte in H_2-Atmosphäre.

Diese Versuchsanordnung entspricht am meisten der von Ryschkewitsch in seiner zweiten Untersuchung angewandten, wenn auch der Wärmeabfluß durch die Metallelektroden ein sehr viel größerer, wie dort gewesen sein dürfte. Dem gegenüber bot die Möglichkeit der direkten Beobachtung und Temperaturbestimmung, die von Ryschkewitsch bei seinen letzten veröffentlichten Versuchen noch nicht erreicht wurde, Vorteile. Ein Vergleich sowohl mit der Versuchsanordnung als auch den Resultaten von Münch ist weniger gut möglich, da derselbe an freier Luft arbeitete und auch keine näheren Angaben über das von ihm verwandte Material und seine Schmelzprodukte macht, doch dürften die unten mitgeteilten Ergebnisse und Überlegungen auch auf seine Versuche eine sinngemäße Anwendung erfahren können. Ein Vergleich mit den Versuchen von Ruff[3]) kommt nicht in Frage, da diese bei höheren Drucken ausgeführt waren. Dasselbe ist der Fall bezüglich der Lummerschen[4]) Versuche, da im Lichtbogen außer der Temperatur gänzlich andere physikalische Bedingungen wesentlich mit bestimmend sein dürften.

Bei den angestellten Versuchen wurden verschiedene Sorten Kohle und Graphit, darunter Acheson-Graphit verwendet[5]). Der Strom wurde direkt einer Wechselstrommaschine entnommen und ließ sich durch Änderung der Erregung regulieren. Die Temperatur der Stäbe wurde mit Holborn- oder Wanner-Pyrometer bestimmt.

Bei den unreineren Kohle- und Graphitsorten war es nun trotz vielfacher Versuche nicht möglich, die erforderlichen hohen Temperaturen zu erreichen. Entweder brachen die Stäbe ohne erkennbaren Grund (eine mangelhafte Einspannung in den Elektroden konnte dafür nicht verantwortlich gemacht werden, da die eine Elektrode ja genügende freie Beweglichkeit hat), oder es entwichen die zur Herstellung verwandten Bindemittel und die Verunreinigungen in solcher Menge, daß die Festigkeit der zurückbleibenden Masse nicht für genügenden Zusammenhalt ausreichte. Es mag erwähnt sein, daß die Stromstärke-Zeitkurven schon dieser Versuche, bei denen in der Mehrzahl der Fälle auch eine Verflüssigung durch schmelzpunkterniedrigende Beimengungen ausgeschlossen war, durchaus der von Ryschkewitsch gegebenen

Figur 162 entsprachen, woraus hervorgeht, daß dieselben zu Schlüssen auf eine eventuelle Verflüssigung keineswegs herangezogen werden können.

Auch bei dem Acheson-Graphit war eine große Reihe derartiger Fehlversuche zu verzeichnen, schließlich gelang es aber doch in einigen Versuchen bis zur Temperatur des elektrischen Lichtbogens (positiver Krater) zu kommen. Dies wurde durch vergleichsweise Messung der Temperatur desselben festgestellt. Wenn auf nähere Angaben der Temperatur verzichtet wird, so hat dies seinen Grund darin, daß die verwendeten Pyrometer nur für niedrigere Temperaturen mit Sicherheit geeicht waren und deshalb schon die Angabe einer so hohen schwarzen Temperatur mit Unsicherheiten behaftet sein mußte. Vollends trifft dies für eine eventuelle Angabe der wahren Temperatur zu, da das Reflexionsvermögen der Kohlenstäbe unter den angewandten Versuchsbedingungen unbekannt war. Natürlich wurde die höchste Temperatur nur in der Mitte des Stabes erreicht. Außerdem ist bei der Beurteilung der Temperatur von Stäben, die durch direkte Widerstandserhitzung geheizt werden, ganz besonders darauf Rücksicht zu nehmen, daß dieselben naturgemäß innen heißer sind, wie an der Oberfläche, und zwar dürfte dieser Unterschied bei den Stäben, die 36 qmm Querschnitt besaßen, sich wohl mindestens auf 100 bis 200 ^{0} bei den höchsten Temperaturen belaufen, was aus entsprechenden Messungen bei tieferen Temperaturen gefolgert werden kann. Günstig für die Ausbildung von Temperaturunterschieden bei direkter Widerstandserhitzung ist übrigens noch der positive Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit von Kohle.

Die Versuche, die bis zur Lichtbogentemperatur geführt hatten (maximale Stromdichte etwa 2100 Amp/qcm), verliefen und endeten in durchaus ähnlicher Weise, wie die Versuche, die schon bei niedrigeren Temperaturen durch zu Bruchgehen der Stäbe ein Ende erreicht hatten. Unmittelbar nach Erreichung der Lichtbogentemperatur fiel die Stromstärke auf den Wert Null und die Stäbe erkalteten sehr schnell. Darauf wurde der Ofen geöffnet und jetzt zeigten sich an den Stäben zwei wesentliche Erscheinungen, die erst nachdem sie in charakteristischer Weise an diesen höchsterhitzten Stäben festgestellt waren, auch in geringerem Maße an den niedrig erhitzten Stäben konstatiert werden konnten. (Siehe darüber noch weiter unten.)

Die Stäbe waren, wie der in Fig. 1 dargestellte

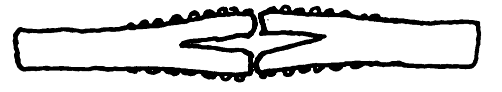


Fig. 1.

Längsschnitt zeigt, in der Mitte aufgebaucht und in zwei Teile getrennt und zwar so, daß die Trennung der beiden Teile an der Stelle der größten Aufbauchung, wo offenbar die größte Hitze geherrscht hatte, erfolgt war. In der Achse des Stabes verlief ein Hohlraum, der in einigen Stäben sich nach außen durch in der Längsrichtung des Stabes laufende Risse öffnete.

Zweitens zeigten sich an der Oberfläche der Stäbe zahlreiche Gebilde in der Form erstarrter Tröpfchen. Die größten derselben hatten ungefähr einen Durchmesser von 0,5 mm. Im Hohlraum des Stabes war von solchen Gebilden nicht das mindeste zu sehen. Die Innenwand desselben hatte durchaus die gewöhnliche Struktur des Graphits. Dieselbe war auch gleichmäßig bis an die ehemalige Oberfläche des Stabes, die jetzt von den Kügelchen besetzt war, festzustellen. Eine Zonenbildung innerhalb des Querschnittes der Stäbe war lediglich bei den unreinen Stäben wahrzunehmen gewesen, ~~wo~~ offenbar verschiedene Zonen der verschieden fortgeschrittenen Graphitierung vorhanden waren.

Es wurde nun noch eine Aschebestimmung in dem unerhitzten Acheson-Graphit ausgeführt, sowie eine solche in sämtlichen von allen Stäben gesammelten Kügelchen der Oberfläche, die sich nach der Erhitzung gezeigt hatten. Erstere ergab 0,08 $^0/_0$ Verbrennungsrückstand, letztere 2,8 $^0/_0$. Soweit der rein experimentelle Befund. Es können daraus folgende Schlüsse auf den Verlauf der Erhitzung gezogen werden.

Wir hatten oben gesehen, daß die inneren Teile des Stabes eine nicht unerheblich höhere Temperatur haben als die äußeren. Die geringen Beimengungen in der Kohle werden also, wenn die Temperatur genügend hoch gestiegen ist, zunächst im inneren Teil des Stabes zu verdampfen beginnen und sich in den weiter außen gelegenen kälteren Teilen des Stabes kondensieren; dabei findet natürlich in letzteren gegenüber dem Gesamtgehalt eine Anreicherung der Beimengungen statt, dieselbe wird ein Maximum erreichen, wenn gerade die Oberfläche des Stabes als Kondensationsfläche dient. Hier werden sich in einem geeigneten Temperaturintervall die gesamten Beimengungen aus dem Stab vereinigen und auch bei dem Acheson-Graphit kann offenbar eine derartige Anhäufung von ihnen unter gleichzeitiger Karbidbildung stattfinden, so daß durch Schmelzpunkterniedrigung eine Verflüssigung an der Oberfläche stattfindet.

Die entsprechende Anreicherung an Beimengungen ist durch die oben erwähnte Aschenbestimmung festgestellt worden. Diese steht zunächst im Widerspruch zu dem Befund von Ryschkewitsch, der in seinen tropfenförmigen Gebilden ganz reinen Graphit findet. Der Unterschied erklärt sich zwanglos aus der verschiedenen Versuchsdauer. Während dieselbe bei den hier beschriebenen Versuchen nur einige Minuten währte, hatte Ryschkewitsch Versuchsdauern von 15 Mi-

nuten. Bei längerer Versuchsdauer werden nun offenbar die Karbide, deren Auftreten zur Tropfenbildung geführt hat, auch wieder zersetzt werden, wenn die Temperatur weiter auch an der Oberfläche des Stabes steigt und nach Verdampfung der Beimengungen kann der überschüssige Kohlenstoff leicht im festen Zustande in Tropfenform zurückbleiben. Je dicker die Stäbe sind, um so größer ist natürlich die prozentuale Anreicherung der Verunreinigungen an der Oberfläche, um so deutlicher wird hier bei gleicher Zusammensetzung der Kohle das Schmelzphänomen sein.

Soweit aus dem Text und den Abbildungen der Ryschkewitschschen Arbeit ersichtlich ist, treten auch dort die erstarrten Tröpfchen an der Peripherie des Stabes auf, was mit den hier mitgeteilten Beobachtungen durchaus übereinstimmt.

Die weiter beobachtete Aufbauchung des Stabes ist eine Folge des Sublimationsdruckes des Kohlenstoffs, der aus dem höchsterhitzten Innern des Stabes bei Lichtbogentemperatur verdampft. Der Dampfdruck des Kohlenstoffs ist ein so großer, daß er den Stab von innen heraus zu zerreißen vermag.

Wie gesagt, wurden durch den ganzen Querschnitt des Stabes keinerlei Anzeichen einer Verflüssigung bemerkt, während z. B. bei teilweise durchgeschmolzenen Wolframstäben sich deutlich die innere geschmolzene Zone von der äußeren ungeschmolzenen abhebt. Nun könnte man vielleicht im Sinne von Ryschkewitsch der Ansicht sein, daß gerade die bei den höchsterhitzten Kohlenstäben erreichte Temperatur zu hoch gewesen sei, um den jedenfalls ja nur wenig unterhalb der Verdampfung erfolgenden Schmelzvorgang noch sichtbar werden zu lassen. Doch hat gerade die beträchtliche Zahl von Fehlversuchen eine Versuchsreihe ergeben, in der fast vollständig alle Temperaturen von 100 zu 100^0 bis zur Lichtbogentemperatur vertreten sind, so daß dann bei diesen ein entsprechendes Phänomen hätte beobachtet werden müssen. Dies war aber nicht der Fall, nur zeigte sich, wie oben erwähnt, schon bei einigen dieser Versuche (etwa 400^0 unter Lichtbogentemperatur) die Tröpfchenbildung an der Oberfläche, was auch darauf hindeutet, daß dieselbe wohl mit einer Verflüssigung des reinen Kohlenstoffs nichts zu tun haben dürfte.

Es ist bemerkenswert, daß die hier mitgeteilten Beobachtungen diejenigen von Watts und Mendenhall[6]), soweit sie sich dort schon finden, durchaus bestätigen. Allerdings dürfte die dort gegebene Deutung, daß die oberflächlich auftretenden Tröpfchen, als Kondensationsprodukte des Kohlenstoffs aufzufassen sind, sicher nicht zutreffen, da gar kein Grund zur Kondensation sublimierenden Kohlenstoffdampfes in Tröpfchenform anzugeben ist.

Mit Hilfe eines von oben in den Ofen eingeführten Druckstempels konnte auch die bekannte[7]) Erweichung des Kohlenstoffs im Temperaturgebiet von 2000^0 festgestellt werden, die natürlich mit einer Verflüssigung ebenfalls gar nichts zu tun zu haben braucht.

Zusammenfassung.

Es wurde das Verhalten von Stäben aus Kohlenstoff bei direkter Widerstandserhitzung bis auf die Temperatur des Lichtbogens untersucht und festgestellt, daß eine Anreicherung der auch im reinsten Kohlenstoff vorhandenen Verunreinigungen infolge des Temperaturunterschiedes zwischen den inneren und äußeren Teilen der Stäbe an der Oberfläche stattfindet.

Diese Feststellung ermöglichte eine zwanglose Deutung des Auftretens von tropfenförmigen Gebilden an der Oberfläche der Stäbe infolge Schmelzpunkterniedrigung durch die hier angereicherten Beimengungen. Dadurch erübrigt sich die Annahme des Auftretens von flüssigem Kohlenstoff und der Nachweis desselben bei gewöhnlichem Druck muß nach wie vor als bis jetzt noch nicht eindeutig erbracht bezeichnet werden.

Das weiterhin festgestellte Aufplatzen der erhitzten Stäbe bei Lichtbogentemperatur ist auf den erheblichen Sublimationsdruck des Kohlenstoffs, der im Inneren der Stäbe seinen höchsten Wert erreicht, zurückzuführen.

Breslau, Metallhüttenmännisches Institut der Technischen Hochschule.

1) Ztschr. f. Elektrochem. **27**, 57 u. 445 (1921). — 2) Ztschr. f. Elektrochem. **27**, 367 (1921). — 3) Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **99**, 102 (1917). — 4) Verflüssigung der Kohle und Herstellung der Sonnentemperatur. Vieweg, Braunschweig 1914. — 5) Für die Überlassung des letzteren bin ich Herrn Prof. Dr. O. Ruff zu Dank verpflichtet. — 6) Ann. d. Physik **35**, 783 (1911). — 7) W. Borchers, Ztschr. f. Elektrochem. **3**, 396 (1897).

BEMERKUNG ZUR VORSTEHENDEN ABHANDLUNG.

Von *Eugen Ryschkewitsch.*

Herr Dr. F. Sauerwald hat mir freundlichst das Manuskript vorstehender Arbeit zugänglich gemacht, sie veranlaßt mich zu einigen Bemerkungen.

Aus seiner Abhandlung scheint zu folgen, daß die Kohlenstoffverflüssigung nur durch die Schmelzpunkterniedrigung herbeigeführt werden kann. Gestützt wird diese Ansicht durch die Bildung der Tröpfchen nur an der kühleren Staboberfläche und durch die Anreicherung derselben an den aus dem Stabinnern herausdestillierten und an der Oberfläche kondensierten Beimengungen.

Nun läßt sich die Versuchsanordnung von Sauerwald nicht ohne weiteres mit der von mir beschriebenen vergleichen. Während Sauerwald in sehr gut wärmeleitender Wasserstoff-



atmosphäre und mit Metallkontakten arbeitete, stellte ich meine (zweite) Versuchsreihe in Kohlenoxyd- oder -wasserstoffatmosphäre an, wobei das ganze Ofeninnere nur aus Kohle bestand. Die viel stärkere Leitfähigkeit der ganzen Apparatur von Sauerwald bedingte auch die Anwendung einer mehr als doppelten maximalen Stromdichte, als in meinen Versuchen. Die Temperaturunterschiede zwischen der Oberfläche des Stabes einerseits und dem Innern desselben anderseits konnten also in meinen Versuchen nicht so groß wie bei Dr. Sauerwald sein. Dementsprechend bildeten sich die Kohlenstofftröpfchen nicht immer an der Oberfläche des Stabes, wofür die Fig. 165 [Z. El. Ch. **27**, S. 448 (1921)], mit einem bald erbsengroßen Kohlenstofftröpfchen direkt in der Mitte des Stabes genügend überzeugend ist. Auch Fig. 163 (S. 447) zeigt die durchgeschmolzene Fläche des Graphitstabes, die wie mit Glasur übergossen aussieht, wobei also der ganze Stabquerschnitt flüssig gewesen sein muß. Diese Erscheinungen sind durch die Anreicherung der Verunreinigungen nicht zu erklären. Wie ich feststellen konnte, sind die erstarrten Kohlenstofftröpfchen verschieden hart, was ich auf nicht weiter nachweisbare Spuren von Verunreinigungen zurückzuführen glaube. Diese Verunreinigungen waren bei 0,1 bis 0,2 g Einwage auf einer gewöhnlichen analytischen Wage nicht zu konstatieren. Insofern kann man von reinem Kohlenstoff sprechen.

Bei Sauerwalds Versuchen ist die Möglichkeit der nachträglichen Oberflächenverunreinigung der Kohlenstäbe durch die auch sehr hoch erhitzten Metallfassungen nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen.

Der abrupte Stromabfall auf O, wie ihn die Fig. 162 (S. 446) zeigt, ist natürlich nicht als unmittelbarer Beweis der Durchschmelzung der Kohlenstäbe, sondern als Beweis der plötzlichen Unterbrechung des maximalen Stromes anzusehen, die — unter Ausschluß des Brechens — nur durch die Schmelzung der Stäbe entstehen kann.

Wie Sauerwald findet, ist das Erreichen der maximalen Temperatur durch die Widerstandsheizung von stark mit anderen Stoffen vermengten Kohlenstäben nicht möglich. Damit bestätigt er auch die von mir beobachtete Tatsache, daß die Verunreinigungen sich verflüchtigen, bevor die Kohle die mögliche höchste Temperatur annimmt. Man dürfte nun aber gerade erwarten, daß bei größeren Mengen von Verunreinigungen die Kohle noch leichter schmelzen würde, was jedoch schon von Despretz und vielen anderen mit negativem Resultat versucht wurde.

Wenn also durch die Versuche von Herrn Sauerwald die auch durch die meinigen bestätigte Tatsache der Schmelzbarkeit des reinen Kohlenstoffs nicht erschüttert werden kann, so beansprucht andererseits seine Ansicht über die Depression des Schmelzpunktes von Kohlenstoff ein selbständiges Interesse.

Kropfmühl, den 15. April 1922.

(Eingelaufen 18. April 1922.)

DER EINFLUSS DER TELLURSÄURE AUF DAS POTENTIAL EINER SILBERANODE.

Von *Franz Jirsa*.

Einleitung. Ich habe durch Potentialmessungen bewiesen, daß Tellursäure das Potential der in Lauge bis zur Sauerstoffentwicklung polarisierten Silber- und Kupferanode erhöht und daher die Oxyde Ag_2O_3, Cu_2O_3 stabilisiert[1]). Im allgemeinen ist die angeführte Eigenschaft der Tellursäure keine einzeln darstehende Erscheinung, da z. B. E. Müller[2]), E. Müller und A. Scheller[3]) fanden, daß die Säuren HF, HBr, HCl das Potential der Platinanode in der Schwefelsäure erhöhen. Es wurde aber auch konstatiert, daß Tellursäure die Silberanode (nicht die Kupferanode) eine Zeitlang depolarisiert. Wenn wir zu der Lauge, in der wir die Silberanode polarisieren, Tellursäure fügen, verlängern wir die aktive Periode der anodischen Oxydation im Vergleich mit der Polarisation unter denselben Bedingungen in reiner Lauge. Wenn wir eine Silberanode durch längere Zeit bis zur Sauerstoffentwicklung in derselben Lauge polarisieren, in der die Anode durch die Tellursäure eine Zeitlang depolarisiert wurde, so erhöhen wir das Potential der Anode (gemessen gegenüber der Wasserstoffelektrode nach dem Ausschalten des polarisierenden Stromes) um + 0,13 Volt über das Potential der bis zum Maximum in reiner Lauge polarisierten Anode. Ob die Tellursäure die Silberanode depolarisiert oder ob sie das Potential erhöht, darüber entscheidet nicht ihre Konzentration, wie bei Salpetersäure, die in kleiner Menge das Potential der entweder in H_2SO_4 oder in NaOH polarisierten Platinanode erhöht, wogegen sie in größerer Konzentration das Potential erniedrigt (G. Schellhaas[4]), E. Müller und Spitzer[5])).

Es verdient angeführt zu werden, daß es mir bei Anwesenheit von Vanadinsäure, Salpetersäure, Selensäure, Schwefelsäure, Arsensäure, Antimonsäure, Borsäure — nicht gelungen ist, die Silberanode in der Lauge bleibend auf das Potential + 1,57 Volt zu polarisieren. Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist, ausfindig zu machen, ob noch andere Stoffe das Potential der Silberanode analogisch der Tellursäure erhöhen, und zu erklären, worin eigentlich die Depolarisationswirkung der genannten Säure liegt.

Der Einfluß der Halogenionen auf das Potential der silbernen Anode. I. Als wichtig erschien mir zuerst, den Einfluß der Fluorwasser-

stoffsäure zu erproben. Das Ion F′ ist von allen bekannten Ionen das stärkst negative. Als Maß seiner negativen Elektroaffinität dient das Normalpotential $\varepsilon_{F_2 \rightarrow 2F'}$. Es ist nicht möglich es direkt zu messen, da mit Rücksicht darauf, daß das elementare Fluor das Wasser zersetzt, die Elekrode F_2 | n-HF nicht realisierbar ist. Es wurde jedoch die Zersetzungsspannung des F′ gemessen, also der theoretisch reversible Wert des Normalpotentials. Dieser ist, wie Abegg und Immerwahr[6]) festgestellt haben, + 1,8 Volt gegenüber H_2/H_1n. Einen beiläufig gleichen Wert, nämlich + 1,9 Volt, erhalten wir, wenn wir die Zersetzungsspannung nach der Bodländerschen Formel aus der Bildungswärme des Bleifluorids und seiner Löslichkeit in Wasser berechnen. Auch in dem Falle, daß der genaue Wert des Normalpotentials von den angeführten Werten abweicht, ist soviel sicher, daß er größer ist als der Wert des Normalpotentials eines anderen Ions, welches auch immer es sei. Infolgedessen kann sich das Ion F′ bei der Elektrolyse wäßriger Lösungen der Fluoride an der Anode nicht entladen, da die Sauerstoffentwicklung oder eines anderen Ionenbildners, dessen Abscheidungspotential viel früher erreicht wird, die ganze Stromarbeit konsumiert. Wir können daher erwarten, daß das Ion F′ keinen bemerkenswerten Einfluß bei der Elektrolyse wäßriger Lösungen auf das Anodenpotential ausüben wird, daß es das Potential nicht erhöhen wird und damit, daß es auch nicht den Verlauf der anodischen Oxydation fördern wird. In Wirklichkeit zeigt sich jedoch eben das Gegenteil. Gräfenberg[7]) hat z. B. festgestellt, daß sich bei der Elektrolyse einer 40%igen Fluorwasserstoffsäure 5 g Ozon auf 100 g des Anodengases, bei D = 7,8 Amp/qdm entwickelt. Skirrow[8]) hat konstatiert, daß die Oxydation von Chrom, Mangan und Kobaltsalzen in Gegenwart von HF mit viel größerer Ausbeute und viel rascher als ohne Zusatz von dieser Säure verläuft. Die Oxydationstätigkeit der Fluorwassersäure wird in der Technik angewandt (Siemens und Halske, D.R.P. 153859, E. Müller, D.R.P. 155805). Levi und Ageno[9]) haben beim Studium des Einflusses des HF auf das Anodenpotential folgendes gefunden: Bei der Elektrolyse der Sulfite entsteht das Dithionan an der glatten Anode, nicht auf der platinierten Platinanode und bei Gegenwart von HF steigt die Ausbeute an der glatten Anode und das Dithionan bildet sich auch auf der platinierten Anode. Bei der Elektrolyse von $n(NH_4)_2SO_4$ oder $3n\,NH_3$ entsteht N_2, O_2, Nitrit nnd Nitrat. Auch hier erhöht das Ion F′ das Potential und verbessert die Ausbeute. Dieselben Autoren bestätigen schließlich das Resultat der Arbeit von Skirrow.

Die hier angeführten Belege der Fähigkeit des HF das Anodenpotential zu erhöhen und dadurch auch das Entstehen höherer Oxydationsformen zu fördern, berechtigen zu der Vermutung, daß das HF auf das Potential der silbernen Anode einen der Tellursäure analog Einfluß ausüben wird. Die Versuche, die ich angestellt habe, widerlegen jedoch vollkommen diese Vermutung. Es gelang mir nicht, eine versilberte Platinanode in Lauge mit HF′-Zusatz auf das Silbertrioxyd zu oxydieren.

II. Ich habe auch Versuche angestellt, ob vielleicht das HF die Silberanode nicht depolarisiert. Gleichzeitig führe ich die Resultate des Studiums des Einflusses auch der übrigen Halogenionen auf das Potential der silbernen Anode im alkalischen Medium an.

Die silberne Anode wurde durch einen Strom von 1,2 Milliamp/qdm polarisiert, zuerst in 1 n NaOH, dann in 1 n NaOH, dem soviel Natriumhalogenid beigemengt wurde, daß die Lösung in Anbetracht zu dieser auch normal sei, und gleichzeitig wurde das Anodenpotential gegenüber einer n-Kalomelelektrode gemessen.

ε_c

Zeit Minuten vom Beginn der Polarisation	Lauge Volt	Lauge und Fluorid Volt	Lauge und Chlorid Volt	Lauge und Bromid Volt	Lauge und Jodid Volt
2	+ 0,443	+ 0,450	+ 0,009	− 0,156	− 0,376
3	0,447	0,460	0,013	0,156	0,376
5	0.447	0,630	0,021	0,154	0,375
6	0,455	—	—	—	—
7	0,628	—	,0,025	—	—
10	0,655	0,630	0,034	0,148	0,298
15	0,671	0,630	0,099	0,142	0,244
20	—	—	0,128	0,134	0,217
30	—	—	—	0,112	0,180

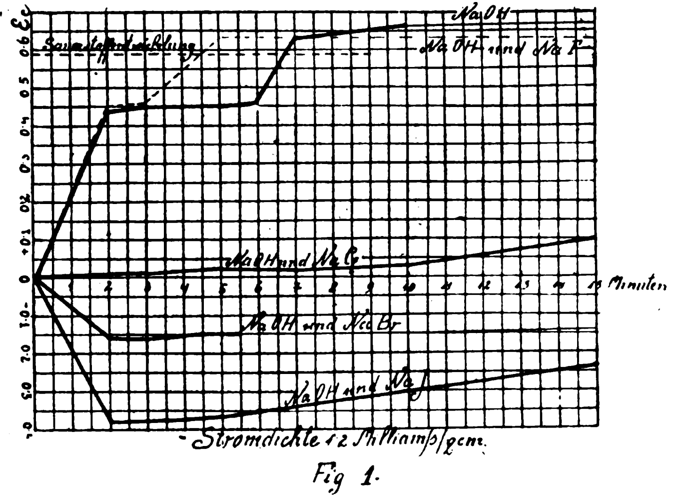


Fig 1.

Auf der in einer alkalischen Lösung von Chlorid, Bromid oder Jodid polarisierten silbernen Anode bildet sich zuerst Silberhalogenid. Das Potential der Anode gemessen in diesem Stadium, ist das Potential der Elektrode Ag | AgX, RX (Lösung), also gegenüber der Kalommelelektrode ein negatives Potential. Die Halogenide des Silbers reagieren mit der Lauge nach der Gleichung $2\,AgX + 2\,ROH \rightleftarrows Ag_2O + 2\,RX + H_2O$ und auf der Anode bildet sich sekundär Ag_2O. Durch die primäre Bildung des Silberhalogenids erklären wir uns leicht, warum die Säure HJ ein stärkerer De-

polarisator ist als HBr und diese stärker ist als HCl. Das Potential der Elekrode Ag | AgJ ist nämlich negativer als das der Elektrode Ag | AgBr und dieses ist negativer als das der Ag | AgCl-Elekrode, wie wir aus den Messungen sehen, die Goodwin angestellt hat (s. Abegg, Auerbach, Luther, Messungen elektromotorischer Kräfte 191):

$$\underset{0,1}{\mathrm{Ag}\,|\,\mathrm{AgCl}, \mathrm{KCl}}\,|\,\underset{0,1}{\mathrm{KNO_3}}\,|\,\underset{0,1}{\mathrm{AgNO_3}}\,|\,\mathrm{Ag} \quad -0{,}450 \text{ Volt}$$

$$\underset{0,1}{\mathrm{Ag}\,|\,\mathrm{AgBr}, \mathrm{KBr}}\,|\,\underset{0,1}{\mathrm{KNO_3}}\,|\,\underset{0,1}{\mathrm{AgNO_3}}\,|\,\mathrm{Ag} \quad -0{,}599 \text{ Volt}$$

$$\underset{0,1}{\mathrm{Ag}\,|\,\mathrm{AgJ}, \mathrm{KJ}}\,|\,\underset{0,1}{\mathrm{KNO_3}}\,|\,\underset{0,1}{\mathrm{AgNO_3}}\,|\,\mathrm{Ag} \quad -0{,}814 \text{ bei } 25^0 \text{ C.}$$

Die Depolarisationswirkung der Halogenionen wurde durch Potentialmessung an der Silberanode, als die uns in allen Fällen ein mit Schmirgel abgeschliffenes silbernes Blech diente, ermittelt. Wenn man sich eines galvanisierten nur mit Wasser abgespülten Silberblechs bediente, so waren die gemessenen Potentiale bei sonst gleichen Versuchsbedingungen abweichend von denen, die an der geschliffenen Anode gemessen wurden.

Zeit vom Anfang der Elektrolyse. Minuten	ε_c $^n/_1$ NaOH Volt	NaOH und Florid Volt
3	+ 0,437	+ 0,443
6	0,437	0,471
8	0,453	0,724
9	0,474	—
10	0,687	0,766
15	0,784	0,791
20	0,791	0,791

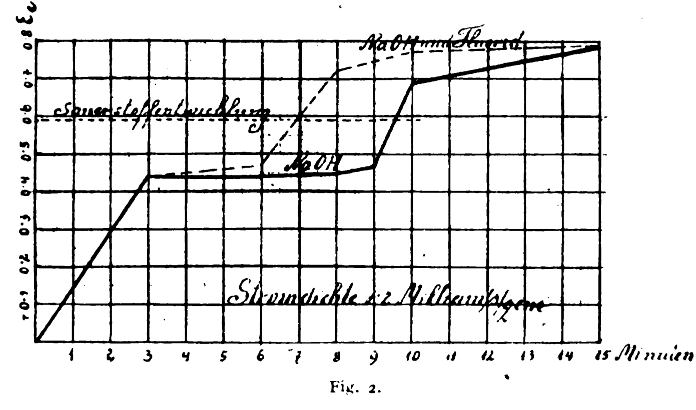


Fig. 2.

Angesichts dessen, daß ich mich bei der Vergleichung der Depolarisationswirkung immer einer Anode derselben Oberflächenbeschaffenheit bedient habe, bleibt also in Geltung, daß die Fluorwasserstoffsäure nicht nur nicht depolarisiert, sondern daß sie die Sauerstoffentwicklung an der Silberanode im alkalischen Medium beschleunigt, so daß das Fluor durch diese Eigenschaft von den anderen Halogenen absticht.

III. Eine versilberte Platinanode wurde bis zur Sauerstoffentwicklung in einer $^n/_1$ NaOH, $^n/_1$ NaCl-Lösung polarisiert. Die schwarze Schicht, mit der sich die Anode anfänglich bedeckt hatte, ging nach gewisser Zeit in eine weiße über. Das Potential der Anode war nach Ausschaltung des Stromes konstant + 1,57 Volt (gemessen im Mutterelektrolyt gegenüber einer Pt H_2-Elektrode). Wenn die Polarisation in neutraler Natriumchloridlösung geschah, so war das Potential der Anode nach der Ausschaltung des Stromes + 1,88 Volt (wiederum in der Mutterlauge gegenüber einer Pt/H_2-Elektrode gemessen). In beiden Fällen, auch wenn die Anode ein massives Silberblech war, konnte durch Brucinreaktion die Anwesenheit von Chlorsäure nicht nur in der Lösung, sondern auch im Produkte der anodischen Oxydation konstatiert werden. Der Wert + 1,57 Volt zeugt davon, daß die Oxydation bis zum Ag_2O_3 vor sich gegangen ist. Wenn wir eine in einer Chlorid-, Bromid- oder Jodid-Lösung bis zum Maximum polarisierte Anode in reine Lauge tauchen, so sinkt ihr Potential schnell auf + 1,40 Volt, ein Beweis, daß das Oxydationsprodukt nur Ag_2O_2 enthält. Die Fähigkeit, das Potential einer Silberanode in Lauge über das Potential + 1,40 Volt zu erhöhen, bleibt also auf weiteres der Tellursäure vorbehalten.

Die Anwesenheit von Tellur in den Zwischenprodukten der anodischen Oxydation des Silbers. Kuźma[10]) stellte über das Produkt der anodischen Oxydation des Silbers in einer alkalischen Lösung der Tellursäure fest, daß es das Tellur in einer durch Wasser nicht beseitigbaren Form enthält und schreibt ihm, seinen Analysen nach, die Formel $5\,Ag_2O_3 \cdot Ag_2O \cdot 9\,TeO_3$ zu. Es bleibt jedoch unbestimmt, ob bei dem stufenweisen Verlaufe der Silberoxydation die Zwischenprodukte Ag_2O, Ag_2O_2 auch Tellur enthalten oder nicht. Hierüber wollte ich vor allem entscheiden. Deshalb wurden 10 g Tellursäure in 1 Liter normaler Kalilauge gelöst, worauf die Lauge zwischen einer Platinkathode (Diafragma) und einer Silberanode elektrolysiert wurde. Während der Elektrolyse wurde das Potential der Anode gegenüber der normalen Kalomelektrode gemessen, wobei darauf geachtet wurde, daß das Potential der polarisierten Anode nicht + 1,40 Volt überschreite, wenn es sich um die Bereitung von Ag_2O, + 1,53 Volt, wenn es sich um die Bereitung von Ag_2O_2 handelte (gerechnet mit Hinblick auf die Wasserstoffelektrode). Die zugehörige Einrichtung war die folgende: Zwei Akkumulatoren wurden mit einem Drahte (2000 Ω), der mit einem verschiebbaren Kontakte versehen war, verbunden. Von dem Kontakte führte eine Verbindung zur Anode, von der negativen Klemme des Drahtes dann zur Kathode. Es wurde immer 6 Stunden polarisiert, damit ein größeres Quantum des Produktes entsteht, worauf die Anode herausgenommen, gründlich mit Wasser abgespült und in Ammoniak

getaucht wurde. Später wurde gefunden, daß das Auflösen im Ammoniak zur Entfernung der Schicht der Oxyde nicht nötig ist. Wenn die in reiner Lauge gebildeten Oxyde fest an der Anode haften, so kennzeichnen sich die Produkte aus einer tellurhaltigen Lösung dadurch, daß sie in Berührung mit Wasser fast quantitativ abfallen. Es genügte daher, die oxydierte Anode ins Wasser zu tauchen, das Produkt mit einem Glasstabe abzustreifen und bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion zu dekantieren. Das gereinigte Produkt wurde in Salpetersäure gelöst, zu der Lösung wurde Salzsäure beigefügt, dann verrührt und nach starker Verdünnung mit Wasser wurde das gefällte AgCl zwei Stunden in Ruhe belassen. Hernach wurde filtriert und das Filtrat wurde mit einer mit einem Tropfen Salzsäure angesäuerter $SnCl_2$-Lösung nach Fischer auf Tellur geprüft: $H_2TeO_3 + SnCl_2 + 4\,HCl = Te + SnCl_4 + 3\,H_2O$.

$\downarrow$ (schwarzer Niederschlag)

Es zeigte sich, daß beide Zwischenprodukte der anodischen Oxydation Tellur enthalten. Das Tellur wurde quantitativ durch Elekrolyse bestimmt. Ich habe diese Methode nicht ohne Grund gewählt. Sie gibt einerseits gute Resultate, anderseits ist sie sehr bequem. Es fällt hier sehr ins Gewicht, daß das Reduktionsmittel nicht materiell und daher rein ist.

Elektrolytische Methoden zur Tellurbestimmung. Man kann Tellur nach F. Peters[11]) durch den Strom sowohl aus sauren als auch aus alkalischen Lösungen leichter aus Lösungen herausreduzieren als Selen. Für die quantitative Bestimmung ist es unbedingt notwendig, daß sich einerseits das Tellur in kompakter Schicht ausscheide, anderseits, daß sich das ausgeschiedene Tellur nicht oxydiert. Die ersten Versuche, die von Schicht[12]), Schucht[13]), Norris, Foy, Edgerby[14]), Whitehead[15]) angestellt wurden, sind in dieser Richtung vollkommen mißlungen. Erst Pellini[16]) hat eine verwendbare Methode ausgearbeitet. Da er feststellte, daß es nicht möglich ist, aus den Lösungen des Tellurs in HNO_3, HCl, H_2SO_4, aus den Lösungen der Tellurite oder Tellurate[17]), aus der Lösung des Tellurs in Ammonium oder Natriumsulfid kompaktes Tellur herzustellen, benutzte er mit Erfolg eine Lösung von TeO_2 in Salzsäure bei Zufügung von organischen Salzen, Ammoniumoxalats, sauren, weinsauren Ammoniums, mit dem das Tellur dem Brechweinstein analoge Verbindungen gibt (Klein[18]), Brauner[19]), Becker[20])). Pellini wog 0,1—0,2 g reines TeO_2 ab, löste es in 5 ccm konz. Salzsäure, fügte 100 ccm in der Kälte gesättigtes weinsaures Ammonium zu, verdünnte mit Wasser auf 160—170 ccm und elektrolysierte in der Classenschen Schüssel mit rauher Oberfläche, anfangs bei einer Dichte 0,02 Amp/qdm, später bei 0,014 Amp/qdm. Die Temperatur wurde auf 55 bis 65° C gehalten und zeitweise wurde Wasser zugegeben, damit das Flüssigkeitsvolum konstant bleibt. Die Elektrolyse kann man als beendet betrachten, wenn eine herausgenommene, mit einem Tropfen HCl angesäuerte Probe (2 ccm) mit einer ebenfalls mit HCl angesäuerten Lösung $SnCl_2$ keine braune Färbung gibt. Nach Fischer stellen wir auf diese Weise noch 1 Teil Te in 600000 Teilen Wasser fest. Das abgeschiedene Tellur waschen wir ohne Stromunterbrechung mit ausgekochtem und im CO_2-Strome ausgekühlten Wasser aus, womit wir eine mögliche Oxydation des Tellurs verhindern. Nach der Dekantation mit Wasser gießen wir die Flüssigkeit vorsichtig aus der Schale ab, spülen mit absolutem Alkohol aus, trocknen 15 Minuten bei 100° C und lassen im Vakuum auskühlen.

Das Auswaschen mit einem gewöhnlichen destillierten Wasser, sei es auch unter Stromdurchgang, wird nicht empfohlen, da das aus einer Salzsäurelösung ausgeschiedene Tellur sehr zur Oxydation inkliniert. In einer glatten Schale ist es nicht möglich, eine größere Menge als 0,05 g in gut anhaftender Schicht auszuscheiden, wogegen es gelang, auf einer Schale mit rauher Oberfläche bei einer D = 0,02 Amp/qdm in 10 Stunden bis 0,2704 g gut anhaftenden Tellurs auszuscheiden. Pellini[21]) modifizierte später etwas seine hier beschriebene Methode, um ein größeres Quantum Tellur als 0,270 g ausscheiden zu können. Er dampfte die Tellurlösung in HNO_3 mit H_2SO_4 auf einem Sandbade ein, fügte 30—40 ccm einer in Kälte gesättigten sauren weinsauren Ammoniumlösung hinzu, erwärmte, füllte mit Lösung von weinsaurem Ammonium auf 250 ccm nach und elektrolysierte sodann bei 60° C und einer D = 0,12 bis 0,09 Amp/qdm.

Als Kathode diente ein rotierender Platintrog mit rauher Oberfläche, der 800 bis 900 Umdrehungen in einer Minute[22]) machte. Das ausgeschiedene Tellur wurde durch Zugabe luftfreien Wassers stets unter der Oberfläche gehalten. Wenn der Elektrolyt auch nach einigen Minuten mit einer Zinnchlorürlösung keine braune Färbung gab, wurde der Strom ausgeschaltet und zuerst rasch mit luftfreiem Wasser, dann mit Alkohol ausgewaschen. Das Ausspülen ohne Stromunterbrechung ist die Ursache bedeutender Fehler. Man kann bemerken, wie bei fortschreitender Verdünnung das Tellur in Lösung übergeht, wahrscheinlich in kolloidaler Form. Wenn wir jedoch das ausgeschiedene Tellur im stromlosen Zustande auswaschen, so sind die Resultate sehr zufriedenstellend.

Gino Gallo[23]) benutzte eine ganz andere Lösung zur quantitativen Ausscheidung des Tellurs. Er löste eine abgewogene Menge Tellurs in konz. Schwefelsäure, erwärmte die Lösung bis zum Verschwinden der roten Färbung[24]), worauf er nach dem Erkalten einige Kubikzentimeter luftfreien Wassers zufügte, dann noch 100 bis 150 ccm 10%iger Natriumpyrophosphatlösung, welche aus-

gekocht und in einem CO_2-Strome ausgekühlt wurde. Hierauf wurde von neuem unter fortwährendem Umrühren erwärmt, bis sich die ganze weiße Masse auflöste. Die so erhaltene Lösung wurde bei 60° C und bei D = 0,025 Amp/qdm elektrolysiert. Während der Arbeit wurde das abgedampfte Wasser stets nachgefüllt, wodurch erzielt wurde, daß sich der Rand des Niederschlages unter der Wasseroberfläche befand. Das ausgeschiedene Tellur wurde mit CO_2 und SO_2 gesättigtem Wasser ohne Stromunterbrechung ausgewaschen, 10 Minuten bei 100° C getrocknet und 2 Stunden in einem Vakuumexsikkator aufgehoben. Die Resultate waren bei D = 0,025 Amp/qdm und einer Temperatur von 60° C sehr gut. Bei der D = 0,045 bis 0,050 Amp/qdm löst sich ein Teil des Tellurs während der Dekantation ab, so daß die Resultate viel schlechter waren (die Differenz betrug bis 0,0009 g). Nach Wieland und Praus[25]) verbindet sich TeO_3 mit den Phosphaten und bildet binäre kristallisierte Verbindungen von der Form $P_2O_5 \cdot 2\,TeO_3 \cdot 1{,}5\,K_2O \cdot 17{,}5\,H_2O$ und $P_2O_5 \cdot 2\,TeO_3 \cdot 2\,Na_2O \cdot 9\,H_2O$. Ähnliche Komplexe gibt wahrscheinlich die tellurige Säure auch mit dem Pyrophosphat, welcher Umstand es auch erklärlich macht, warum sich das Tellur aus Pyrophosphatlösung in einer kompakten Form ausscheidet.

Gino Gallo[26]) hatte Tellur aus einer Fluorwasserstofflösung ausgeschieden.

Diese Methode erfordert keine Aufsicht, da sich das Tellur in der Kälte und ohne Mischen ausscheiden läßt. Ein weiterer Vorteil ist, daß das aus einer Fluorwasserstofflösung ausgeschiedene Tellur eine kleine Tendenz zur Oxydation zeigt. Ich habe zuerst geprüft, welche Resultate ich mit Gallscher Methode (die Ausscheidung aus der Fluorwasserstofflösung), die ich für meine Arbeit gewählt habe, erzielen könne. Eine abgewogene Menge im Vakuum überdestillierten Kahlbaumschen Tellurs habe ich auf einer Platinschale in Salpetersäure aufgelöst, die Lösung zur Trockenheit abgedampft, zum Abdampfrückstand bis zur Auflösung HF zugegeben, von neuem bis zur Trockne abgedampft, dann Wasser zugegeben und schließlich zu der milchigtrüben Flüssigkeit soviel HF zugegeben, bis sich der Niederschlag von Oxyfluorid vollkommen aufgelöst hat. Die klare Lösung wurde dann über Nacht ohne Rühren und in der Kälte elektrolysiert (D = 0,01 Amp/qdm). Die Resultate waren vollkommen zufriedenstellend:

Abgewogene Menge Tellurs	Gefunden
0,0226 g	0,0226 g
0,0393 „	0,0392 „
0,0528 „	0,0528 „
0,2010 „	0,2011 „

Die Bestimmung des Verhältnisses Ag:Te in den Zwischenprodukten der anodischen Oxydation. Die diesmal an einer versilberten Platinanode zubereiteten Oxydationsprodukte wurden nach vorherigem Auswaschen mit Wasser in Salzsäure eingetragen. Das Silberchlorid wurde nach starker Wasserverdünnung, intensivem Durchmischen und längerem Stehen filtriert, getrocknet und gewogen. Zu dem mit den Durchspülflüssigkeiten verbundenen Filtrate wurde vorsichtig eine Lösung von Ammonkarbonat bis zur Neutralisation zugegeben, dann wurde zur Trockene abgedampft, Wasser und zu der milchigtrüben Flüssigkeit einige Tropfen HF zugegeben, worauf aus der klaren Flüssigkeit das Tellur elektrolytisch ausgeschieden wurde. Das Auswaschen des Tellurs geschah zuerst mit verdünntem, zuletzt mit absolutem Alkohol. Es wurde 10 Minuten bei 90° C getrocknet und dann 2 Stunden in einem Vakuumexsikkator gekühlt.

Produktnummer	Mutterlösung	Polarisiert auf das Potential ε_h	Gefunden	
			g Ag	g Te
1.	5 g H_6TeO_6 in 1 L $^n/_1$ KOH	+ 1,176	0,5100	0,2200
2.	5 g H_6TeO_6 in 1 L $^n/_1$ KOH	+ 1,180	0,4123	0,2038
3.	3 g H_6TeO_6 in 1 L $^n/_1$ KOH	+ 1,200	0,4000	0,1241
4.	2 g H_6TeO_6 in 1 L 3n KOH	+ 1,260	0,3121	0,0651
5.	2,5 g H_6TeO_6 in 1 L $^n/_1$ KOH	+ 1,450	0,5132	0,1285
6.	2,5 g H_6TeO_6 in 1 L $^n/_1$ KOH	+ 1,470	0,3123	0,1572
7.	1 g H_6TeO_6 in 1 L 3n KOH	+ 1,470	0,2894	0,0459
8.	1 g H_6TeO_6 in 1 L $^n/_1$ KOH	+ 1,470	0,4106	0,0805
9.	1 g H_6TeO_6 in 1 L $^n/_1$ KOH	+ 1,450	0,6522	0,1124

Potentiale der Zwischenprodukte Sekundärreaktionen an der Silberanode in Gegenwart von H_6TeO_6. Die hier angeführten Analysenresultate der tellurhaltigen Zwischenprodukte der anodischen Oxydation des Silbers zeigen, daß sich die Zusammensetzung dieser Stoffe wegen ihrer Veränderlichkeit nicht mit einer stöchiometrischen Formel ausdrücken läßt. Sie sind keine reinen Stoffe. Im Einklange damit wurde konstatiert, daß auch ihre Potentiale keine konstanten Werte sind. Die Abhängigkeit von der Zeit, der Konzentration der Lauge und der Konzentration der Tellursäure sind ein Zeichen, daß an der Elektrode Sekundärreaktionen verlaufen. Ag_2O, Ag_2O_2, die durch die anodische Oxydation entstanden sind, reagieren mit den alkalischen Telluraten:

$$Ag_2O + K_2TeO_4 + H_2O \rightleftarrows Ag_2TeO_4 + 2\,KOH$$
$$2\,Ag_2O_2 + 2\,K_2TeO_4 + 2\,H_2O \rightarrow 2\,Ag_2TeO_4 + 4\,KOH + O_2.$$

Die Versuche haben gezeigt, daß das Potential der Elektrode Ag | Ag_2O resp. (Pt) | Ag_2O_2 rasch sinkt, wenn wir in die Lauge Tellursäure geben. In diesem Falle verläuft die Reaktion 1, 2 in der Richtung von links nach rechts und es entsteht Ag_2TeO_4. Wenn wir die Elektrode von neuem

in reine Lauge tauchen, so zersetzt sich das Silbertellurat und das Potential der Elektroden steigt mit fortschreitendem Auslaugen des Tellurs zu positiveren Werten. Bei der Reaktion 2 entweicht Sauerstoff aus der Reaktionsphäre, weshalb diese Reaktion eine nicht umkehrbare Gestalt annimmt. Das heißt, daß es bei vollständigem Auslaugen des Tellurs möglich wäre, nicht zu dem Potentiale + 1,40 Volt, sondern nur zu einem Werte + 1,17 Volt zu gelangen. Es wurde auch eine Elektrode (Pt) | Ag_2O_3 nach Luther und Pokorny hergestellt. Ihr Potential in nNaOH war $\varepsilon_h = + 1{,}57$ Volt. Hierauf wurde zu der Lauge Tellursäure (5 g H_6TeO_6 in 1 Liter nNaOH) zugegeben, und in dieser Lösung wurde die erwähnte Elektrode 3 Tage im stromlosen Zustande belassen. Während dieser Zeit hat sich die Lauge zitronengelb gefärbt. Das Potential der Elektrode war wieder + 1,57 Volt. Zwischen Ag_2O_3 und der Tellursäure im alkalischen Medium verläuft also die der Ag_2O_2 analoge Reaktion

$$Ag_2O_3 + K_2TeO_4 + H_2O \rightarrow Ag_2TeO_4 + 2\,KOH + O_2$$

nicht.

Die sekundäre Entstehung des Ag_2O an der Silberanode in Lauge bei Zusatz von Tellursäure als Depolarisator. Es wurde schon darauf hingewiesen, daß an Silberanoden in Gegenwart von Halogenen zuerst primär das AgX, dann sekundär das Ag_2O entsteht, und daß die Halogene (das Fluor ausgenommen) in alkalischen Lösungen die Zersetzungsspannung gegen die weniger positiven Werte verschieben. Die Tellursäure ist zwar auch ein Depolarisator, trotzdem konnte ich eine Verschiebung der Zersetzungsspannung nicht feststellen. Die Silberanode wurde bis 30 Stunden auf das Potential nur + 1,168 Volt polarisiert. Nicht in einem einzigen Falle konnte an der Anode eine wägbare Abnahme festgestellt werden. Ich habe die Zersetzungsspannung einer alkalischen Tellursäurelösung auf der Silberanode nach der Le Blancschen Methode gemessen. Der erste Zersetzungspunkt wurde bei + 1,177 Volt, der zweite bei + 1,45 Volt gefunden, also dieselben Werte wie in einer reinen Lauge. Daraus geht hervor, daß sich die Silberanode in alkalischer Tellursäurelösung nicht oxydiert, bevor durch das Potential + 1,17 Volt erreicht wird. Die Tellursäure verlängert die zweite aktive Periode der anodischen Oxydation des Silbers. Diese Verlängerung ist dadurch verursacht, daß die Reaktion $Ag_2O + K_2TeO_4 + H_2O \rightleftarrows Ag_2TeO_4 + 2\,KOH$ verläuft. Die Verlängerung der zweiten aktiven Periode | $Ag^{\cdot} \rightarrow Ag^{\cdot\cdot}$ | erklärt die Reaktionen

$$2\,Ag_2O_2 + 2\,K_2TeO_4 + 2\,H_2O \rightarrow 2\,Ag_2TeO_4 + 4\,KOH + O_2$$

$$2\,Ag_2TeO_4 + 4\,KOH \rightleftarrows 2\,Ag_2O + 2\,K_2TeO_4 + 2\,H_2O.$$

Wenn wir also eine Silberanode in einer alkalischen Tellursäurelösung auf das Potential + 1,40 Volt polarisieren, so entsteht als resultierendes Produkt der anodischen Oxydation allein nur Ag_2O (zum Unterschied von der Polarisation in Gegenwart von Halogenionen immer über dem Potentiale + 1,171 Volt). Daraus folgt, daß das Quantum des mit derselben elektrischen Menge oxydierten Silbers in einer alkalischen Tellursäurelösung größer sein muß, als in reiner Lauge. Ich habe die Silberanode einmal in reiner Lauge, das zweite Mal in Lauge mit Tellursäurezusatz, bei sonst ganz gleichen Versuchsbedingungen polarisiert und habe auch durch Wiegen einen Verlust an der Anode festgestellt.

Als vorteilhaft zeigten sich folgende Bedingungen:

Anodenfläche 24 qcm,
Stromdichte 0,2 Milliamp/qcm,
Strommenge 150 Milliamperemінuten,
Laugenkonzentration $^n/_1$ KOH.

Die Verluste an den Anoden waren

	in reiner Lauge	in der Lauge mit der Tellursäure
	0,0076	0,0098
	0,0080	—
	0,0073	—
	0,0078	0,0107
	0,0076	0,0107
Mittelwert	0,0076 g Ag	0,0104 g Ag

Zusammenfassung.

Die Halogene depolarisieren die Silberanode in alkalischem Medium und verschieben die Zersetzungsspannung gegen weniger positive Werte. Durch die primäre Reaktion entsteht AgX, durch die sekundäre Reaktion Ag_2O:

(I) $2\,AgX + 2\,ROH \rightleftarrows Ag_2O + 2\,RX + H_2O.$

Die Stufe der Depolarisation ist durch die Lage des Potentiales der Elektrode Ag | AgX, RX (Lösung) bestimmt. Man erreicht das Maximum beim Jod, das Minimum beim Chlor. Das Fluor depolarisiert im alkalischen Medium nicht, sondern beschleunigt die Sauerstoffentwicklung an der Anode. Wenn wir eine Silberanode in alkalischem Medium bei Anwesenheit von Halogenen zum Maximum polarisieren, so entsteht nur Ag_2O_2. Bei Anwesenheit von Tellursäure verlaufen folgende Reaktionen:

(II) $Ag_2O + K_2TeO_4 + H_2O \rightleftarrows Ag_2TeO_4 + 2\,KOH$

(III) $2\,Ag_2O_2 + 2\,K_2TeO_4 + 2\,H_2O \rightleftarrows 2\,Ag_2TeO_4 + 4\,KOH + O_2.$

Wenn wir eine Silberanode in einem alkalischen Medium der Tellursäure bis auf das Potential + 1,40 Volt polarisieren, so entsteht Ag_2O, zum Unterschiede von einer Polarisation in Gegenwart von Halogenen, immer oberhalb des Potentiales + 1,171 Volt.

Das Potential der Elektrode Pt | Ag_2O_3 im alkalischen Medium der Tellursäure ist konstant. Es verläuft also die Reaktion nicht nach dem Schema

(IV) $Ag_2O_3 + K_2TeO_4 + H_2O \rightleftarrows Ag_2TeO_4 + 2\,KOH + O_2.$

Prag, 1921. Institut der physikalischen Chemie (Prof. Fr. Wald) an der böhmischen Technischen Hochschule in Prag.

1) Z. f. Elektroch., Nr. 9/10 (1919), Nr. 1/2 (1921). — 2) Ebenda **10**, 780 (1904). — 3) Zeitschr. f. anorg. Chemie **48**, 112 (1905). — 4) Z. f. Elektroch. **14**, 121 (1908). — 5) Ebenda **11**, 920 (1905). — 6) Zeitschr. f. physik. Chemie **32**, 142 (1899). Abegg, Z. f. Elektroch. **9**, 569 (1903). — 7) Zeitschr. f. anorg. Chemie **36**, 360 (1903). Siehe auch R. Kremann, ebenda **36**, 403 (1903), Soret, C. R. **56**. 390 (1863), Mc. Leod, Journ. Chem. Soc. **49**, 591 (1886). — 8) Zeitschr. f. anorg. Chemie **33**, 25 (1903). — 9) Atti Ric. Accad. dei Lincei, Roma (5) **15**, II, 549, 615 (1906); Gazz. chim. ital. **37**, I., 368. — 10) Rozpravy č. Akademie **14**, 11; Chem. Listy **29**, 225 (1905); Ber. **40**, 3362 (1907). — 11) Peters, Angewandte Elektrochemie, Bd. III, 120. — 12) Jahresber. d. Chemie **1880**, 1144. — 13) Ebenda **1880**, 174, 1143; Zeitschr. f. analyt. Chemie **22**, 495 (1883). — 14) Chem. News **82**, 203 (1900). — 15) Journ. Amer. Chem. Soc. **17**, 849. — 16) Atti della Reale Accademia dei Lincei, Serie V, Vol. XII, Semestre 2⁰, 312 (1904); Gazetta chimica **1904**, I, 128. — 17) Bei der Elektrolyse alkalischer Lösungen des Tellurs bildet sich etwas alkalisches Tellurid, das sich durch den anodischen Sauerstoff zersetzt und an der Anode als pulverförmiges Tellur ausscheidet (Himly, Jahresber. d. Chemie **1877**, 213. — 18) Compt. Rend. **102**, 47 (1886). — 19) Monatsh. f. Chemie **1889**, 434. — 20) Liebigs Annalen **180**, 262. — 21. Atti della Reale Accademia dei Lincei, Serie V, Vol. XIII, Semestre 2⁰, 275 (1904). — 22) Pellini bediente sich einer Apparatur nach Gook und Medway, Zeitschr. f. anorg. Chemie **35**, 414. — 23) Atti della Reale Accademia dei Lincei, Serie V, Vol. XIII, Semestre 1⁰, 713 (1904). — 24) Durch die Einwirkung der H_2SO_4 auf das Tellur entsteht SO_2 und H_2TeO_3. Metzner und Moissan, Traité de Chimie Minerale, **1901**, 500. — 25) Ber. **23**, 1015, 1690; Zeitschr. f. anorg. Chemie **28**, 45 (1901). — 26) Atti della Reale Accademia dei Lincei, Serie V, Vol. XIV., Semestre 1⁰, 105 (1905).

ERWIDERUNG AUF DIE BEMERKUNG DES HERRN ERICH MÜLLER ÜBER „DIE ELEKTROCHEMISCHE OXYDATION ORGANISCHER VERBINDUNGEN".

Von *Fr. Fichter.*

Nachdem ich von Herrn Erich Müller mit fast 10 Spalten[1]) wegen einer harmlosen Bemerkung ziemlich totgeschlagen worden bin, vermag ich nur noch mit schwacher Stimme zu antworten. Das ist gewiß kein Unglück, weil durch Wortgefechte die Wissenschaft nicht gefördert wird Was mich zu meiner Bemerkung veranlaßte, war die Meinung, daß unsere beidseitigen Formeln und Gleichungen im Grunde genommen gar nicht so weit voneinander abwichen, ja ich glaubte eine gewisse schrittweise Annäherung von seiten des Herrn Müller seit seiner ersten Veröffentlichung[2]) zu erkennen; in diesem Sinne könnte man es doch auch deuten, wenn Herr Müller jetzt die Möglichkeit der Bildung von Methylperoxyd $CH_3 \cdot O \cdot O \cdot CH_3$ aus dem „Oxyalkohol $H_2C = O$" zugibt. Daß ich über diese vermeintliche Annäherung Freude empfand, ist ganz natürlich und keine Beleidigung; um so mehr bedauere ich, aus Herrn Müllers Worten zu ersehen, daß ich mich getäuscht habe und daß wir uns als Gegner gegenüberstehen.

Auf meine Hypothese hier nochmals einzugehen, halte ich für überflüssig, solange kein neues experimentelles Material vorliegt. Nur auf einen Punkt möchte ich hinweisen, in dem wir grundsätzlich verschiedene Auffassungen vertreten. Herr Müller läßt aus allen zu oxydierenden organischen Stoffen Ionen entstehen, so auch aus den Alkoholen, und in der ersten hierher gehörenden Abhandlung (loc. cit.) sogar aus dem Formaldehyd. Ich halte diese Vorstellung für unglücklich, weil Alkohole und Aldehyde die Elektrizität praktisch nicht leiten; die Annahme einer irgend in Betracht fallenden elektrolytischen Dissoziation ist also nicht begründet.

Basel, März 1922.

1) Z. f. Elektroch. **28**, 101 (1922). — 2) Z. f. Elektroch. **20**, 367 (1914).

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Erster Vorsitzender: Geh. Hofrat Prof. Dr. Dr.-Ing. h. c. F. Foerster, Dresden-A., Hohestraße 46.
Zweiter Vorsitzender: Geh. Hofrat Prof. Dr. Karl Elbs, Gießen, Frankfurter Straße 50.
Schatzmeister: Dr. Max Buchner, Hannover-Kleefeld, Schellingstraße 1.
Geschäftsführer: Prof. Dr. Julius Wagner, Leipzig, Mozartstraße 7; erkrankt. Vertreter: Privatdozent Dr. Fr. Hein, Leipzig, Talstraße 7, II.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäß § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen usw., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 30. April einschließlich) zu erheben.

Nr. 1768. Ringer, Dr. Otto, Graz, Lendkai 33; durch Chem. Institut d. Universität Graz.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 1817. Manchot, Prof. Dr. Wilhelm, Techn. Hochschule, München.
„ 1818. Verkaufsvereinigung Göttinger Werkstätten für Feinmechanik, Optik und Elektrotechnik, Göttingen.
„ 1819. Thießen, Adolf, cand. chem., Göttingen, Weenderstraße 5.
„ 1820. Fuchs, Otto, Dr.-Ing., Wollmatingen bei Konstanz, Gottlieberstraße 8.
Nr. 1821. Kuhn, Dr. Alfred, Leipzig, Hohenzollernstraße 12, I.
„ 1822. Henninger, Dr. W., Frankfurt a. M., Robert Mayerstraße 34 III.
„ 1823. Fischer, Ing. Rudolf, Assistent a. d. Lehrkanzel für chem. Technologie anorgan. Stoffe d. Deutschen Techn. Hochschule Prag.
„ 1824. Staats- und Universitätsbibliothek, Hamburg I, Speersort.
„ 1825. Rabald, Erich, stud. chem., Leipzig, Waldstraße 39.
„ 1826. Steiner, Anna, stud. chem., Leipzig, Elisenstraße 43 I.

Adressenänderungen.

Nr. 1469. Paneth, Prof. Dr. Fritz, jetzt: Berlin W 50, Kulmbacherstraße 8.
„ 1629. Hedrich, Dr.-Ing. Guido, jetzt: Strehla a. Elbe, Riesaerstraße 256.
„ 1788. Grimm, stud. chem. Wilhelm, jetzt: Plauen i. Vgtl., Annenstr. 26.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Prof. Dr. Paul Askenasy, Karlsruhe (Baden). — Druck von Oscar Brandstetter, Leipzig.
Verlag „Chemie", Leipzig, Nürnberger Straße.



ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE
UND ANGEWANDTE PHYSIKALISCHE CHEMIE.

Z. f. Elektroch. Bd. **28.** 1. Mai 1922. Nr. 9/10 (S. 193—256).

An unsere Leser und Freunde.

Am 1. April d. J. hat der bisherige Geschäftsführer der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie, Herr Professor Dr. Julius Wagner, sich genötigt gesehen, mit Rücksicht auf seinen Gesundheitszustand sein Amt niederzulegen.

Mit großem und herzlichem Bedauern hat der engere Ausschuß der Gesellschaft in seiner Sitzung am 30. April d. J. von diesem Entschluß Kenntnis genommen; er teilt ihn hierdurch den Mitgliedern der Gesellschaft mit und gibt ihnen zugleich bekannt, daß von nun an Herr Dr. Franz Hein, Leipzig, Geschäftsführer der Gesellschaft ist.

Fast solange wie die Bunsen-Gesellschaft besteht, länger als 25 Jahre, hat Herr Professor Dr. Wagner ihre Geschäfte geführt. Auf das engste ist sein Wirken mit der Entwickelung und dem Emporblühen der Gesellschaft verknüpft. Mit großem Danke wird sie stets seiner hohen und bleibenden Verdienste gedenken und der Hingabe und aufopfernden Treue, mit der er seines Amtes waltete. Unvergeßlich wird sein Wirken allen, zumal den langjährigen Mitgliedern der Gesellschaft bleiben, deren aller Vertrauen er sich durch seine vorbildliche Pflichttreue, seine Fürsorglichkeit, sein freundliches Wesen und die Vornehmheit, Gradheit und Lauterkeit seiner Gesinnung in vollstem Maße zu erwerben und stets zu erhalten gewußt hat. Vor allem aber wird jeder, der einmal Vorsitzender der Gesellschaft war, voll lebhaftesten Dankes der unermüdlichen Unterstützung und des nie versagenden trefflichen Rates gedenken, mit dem ihm Herr Professor Dr. Wagner zur Seite stand; er verkörperte die Tradition der Gesellschaft, seine Umsicht und sein feiner Takt übersah keine Anregung und wußte immer den richtigen Weg zu weisen, seine Erfahrung und Geschäftskunde, seine selbstlose, stets mit freudiger Bereitwilligkeit gewährte Hülfe gab jedem für die Führung des verantwortungsvollen Amtes die ruhige Sicherheit, welche zur freudigen Leistung der Arbeit erforderlich ist.

Lebhaftesten, herzlichsten Dank spricht die Bunsen-Gesellschaft Herrn Professor Dr. Wagner aus, wenn er nun sein so lange Jahre treu verwaltetes Amt niederlegt, um sich seiner angegriffenen Gesundheit wegen zu entlasten, die, nicht zuletzt auch durch seine aufopfernde Hingabe an seine Pflichten als unser Geschäftsführer, im vergangenen Herbst eine schwere Erschütterung erlitten hatte. Mit Freude erfahren wir, daß sein Befinden sich so weit gebessert hat, daß er in diesem Sommer seine Lehrtätigkeit wieder aufzunehmen gedenkt. Unser aller beste Wünsche für baldige Überwindung auch der letzten von der Erkrankung

hinterlassenen Spuren begleiten ihn dabei, und wir hoffen, daß er noch lange sich der neuerlangten Gesundheit erfreuen und, wie er es der Bunsen-Gesellschaft verheißen hat, ihr auch weiterhin im Bedarfsfalle mit seinem Rate zur Seite stehen kann.

Dr. F. Foerster
z. Z. erster Vorsitzender des Deutschen Bunsen-Gesellschaft.

NATURKONSTANTEN UND TECHNISCHE KONSTANTEN DER GLÄSER[1]).

Von *E. Zschimmer.*

Gläser sind technische Werkstoffe. Von einem Werkstoff verlangt man, daß er sich als Träger (als Mittler) technischer Verfahren eignet. Das Verfahren ist maßgebend für die Eigenschaften des Stoffes.

An sich kann man Glas rein naturwissenschaftlich untersuchen. Man kann Naturkonstanten daran messen. Dabei wird der Stoff Glas als das Mittel betrachtet, in welchem oder an welchem sich Naturvorgänge abspielen, die es in bestimmter Weise beeinflussen. Häufig gemessene Naturkonstanten der Gläser sind z. B. das spezifische Gewicht, die Zug- und Druckfestigkeit, der thermische Ausdehnungskoeffizient, das Lichtbrechungsvermögen, die Dielektrizitätskonstante usw.

Daß die Naturkonstanten der Gläser auch für den Techniker Interesse haben, ist selbstverständlich. Denn jede naturwissenschaftliche Tatsache kann eines Tages für den Erfinder ungeahnte Bedeutung erlangen; ich brauche mich dabei nicht aufzuhalten. Worauf ich Ihre Aufmerksamkeit lenken will, das sind bestimmte Funktionen der bekannten Naturkonstanten der Gläser; — Funktionen, die nicht das natürliche, sondern das technische Verhalten des Glases meßbar kennzeichnen.

„Funktionen von Konstanten" klingt zunächst etwas sonderbar. Aber wir Glastechniker betrachten ja die Eigenschaften der Gläser als veränderlich mit der chemischen Zusammensetzung, folglich dürfen wir von Funktionen dieser veränderlichen Größen sprechen. Tatsache ist nun, daß die glastechnische Wissenschaft mit der exakten Bestimmung der Eigenschaften der Gläser durch Funktionen von Naturkonstanten noch weit zurück ist. Auch an rein empirisch festgestellten technischen Konstanten fehlt es uns sehr. — Wie weit wir damit sind und was es noch zu tun gibt, möchte ich Ihnen an einigen Beispielen zeigen.

Betrachten wir zuerst die wichtigste Eigenschaft: die Haltbarkeit des Glases. Unter „Haltbarkeit" verstehen wir die Widerstandsfähigkeit gegenüber äußeren Einflüssen, die das Glas chemisch — oder genauer gesprochen physikalisch-chemisch — verändern. Hier öffnet sich vor den Augen des Kenners dieser Dinge ein wahrer Abgrund von praktischen und theoretischen Schwierigkeiten. Schon der Gedanke an die tausendfältige Verwendung der Gläser bei allen möglichen Zwecken der Technik macht es uns schwer, den Begriff „Haltbarkeit" überhaupt wissenschaftlich exakt zu fassen.

Da verlangt der eine, weil er chemische Geräte aus Glas gebraucht: Die Unzerstörbarkeit des Glasstoffs unter dem Einfluß chemischer Mittel. Sollen wir armen Glastechniker etwa Gläser erfinden, in denen man Flußsäure aufbewahren kann? Oder sollen wir uns mit der „milderen" Forderung begnügen, konzentrierte siedende Schwefelsäure müsse das Glas glatt vertragen?

Ich brauche mit Beispielen wohl nicht fortzufahren. Es leuchtet ein, daß der zur trauten Gewohnheit gewordene Begriff „Haltbarkeit des Glases" in blauen Dunst zerfließt, sobald wir an die unzähligen verschiedenen Ansprüche der chemischen Technik denken. Man muß einsehen, daß das Glas nicht ein „chemisches Mädchen für alles" sein kann; daß es nur Spezialgläser geben kann, die bestimmten Ansprüchen genügen — und auch dieses nur in begrenztem Maße. Man kann sich ferner wohl einigen über ein chemisches Universalglas für den täglichen Gebrauch. Aber „das haltbare Glas" gibt es nicht.

Harmloser ist der technische Optiker. Er verlangt keine Kämpfe zwischen Flußsäure oder konzentrierter Schwefelsäure mit den Glasmolekülen. Doch er hat es mit anderen Tücken des Glases zu tun, die dem Chemiker fremd sind.

Ich kenne einen Fall, wo eine optische Firma über zehntausend Goldmark Schadenersatz von einer optischen Glashütte verlangte, weil Feldstecherprismen, die aus dem gelieferten Glas hergestellt wurden, nach einigen Wochen erblindeten. Die Händler und Käufer dieser Ferngläser waren darüber natürlich wenig erbaut. Der Grund des Ärgers war aber die mangelhafte Kenntnis des Optikers von der Haltbarkeit des betreffenden Glases, die sich in entsprechenden Konstantenwerten ausdrückt.

Ich zeige Ihnen zunächst einige Niederträchkeiten der optischen Gläser, die zum Vorschein kommen, wenn man sie längere Zeit an der Luft liegen läßt. (Siehe nächste Seite.)

Dieses Bild hier ist eine Mikroaufnahme (Vergr. 80) des Beschlages, den polierte Plättchen alkalischer Silikatgläser bekommen. Das „Beschlagen" ist eine Folge der Zersetzung des Glasstoffs durch den Wasserdampf der Luft. Dabei wird das freiwerdende Alkali an die Kohlensäure der Luft gebunden, und so entstehen die alkalisch reagierenden Flüssigkeitströpfchen der hygroskopischen kohlensauren Salze des Kaliums und Natriums.



Hier sehen Sie die kohlensauren Alkalien zum Teil in Kristallen, die ähnlich wie Eisblumen die Glasfläche überziehen (Vergr. 120).

Auf dieser Mikroaufnahme (Verg. 120) erscheinen wieder die Tröpfchen. Außerdem beobachten wir hier eine förmliche Ausblühung des Natriumkarbonats, die ausgeht von einer Stelle, wo das Glas durch ein aufliegendes Staubkorn „gereizt" wurde. Diese „Staubzersetzung" ist eine häufige Erscheinung. (Siehe nächste Seite.)

Endlich zeige ich Ihnen noch einen sogenannten Bleifleck: eine Krankheit der schweren Flintgläser mit über 50 % PbO: (S. nächste Seite.)

Derartige braune oder auch blaugrün irisierende Zersetzungsflecke entstehen häufig durch Berührung der schweren Bleigläser mit dem Schweiß der Finger. Sie bilden sich aber auch an freier Luft, unter dem Einfluß von gewissen Gasen, wie z. B. schwefliger Säure oder Schwefelwasserstoff, namentlich bei Gegenwart von Wasserdampf. Das hat schon Faraday erkannt.

Es handelt sich bei diesen Verwitterungserscheinungen, die Sie jetzt gesehen haben, um physikalisch-chemische Vorgänge, wie sie ähnlich von van Bemmelen[2]) im Ackerboden beobachtet wurden. Man spricht dabei von „Absorptionsverbindungen" des Kieselsäuregels, auch wohl von „Adsorptionserscheinungen" und „Quellung", aber man weiß noch nicht genau, was es ist. Wie so oft, so hat auch hier ein Wort sich zur rechten Zeit eingestellt, nur fehlen uns noch die richtigen Begriffe. Mylius, der diese Erscheinungen bei der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt sehr eingehend erforscht hat, gelangte schließlich in Verbindung mit dem Jenaer Glaswerk zur Feststellung technischer Konstanten, welche die Haltbarkeit optischer Gläser und auch chemischer Gerätegläser in gewisser Hinsicht exakt bestimmen.

Durch die Entdeckung, daß das Jodeosin ($C_{20}J_4O_5H_8$) sich vorzüglich eignet, um aus den alkalischen Tröpfchen oder Kristallen des Beschlags an der Glasoberfläche stark farbige Niederschläge zu erzeugen, kam Mylius auf die sogenannte „Eosinprobe" zur Prüfung alkalischer Gläser. Auch die frische, noch unverwitterte Bruchfläche des Glases reagiert sofort durch die alkalischen Bestandteile, die das Glas bei Gegenwart einer Spur Wasser an die Jodeosinsäure abgibt. Mylius benutzt dazu eine Lösung von 0,5 g Jodeosin in 1 Liter Äther, der mit Wasser gesättigt wird. Die auf der Glasfläche bei der Berührung mit dieser Lösung gebildeten stark roten Jodeosinsalze der Alkalien haften zunächst an dem Glas. Sie lösen sich leicht in Wasser und können somit kolorimetrisch gemessen werden. Man vergleicht

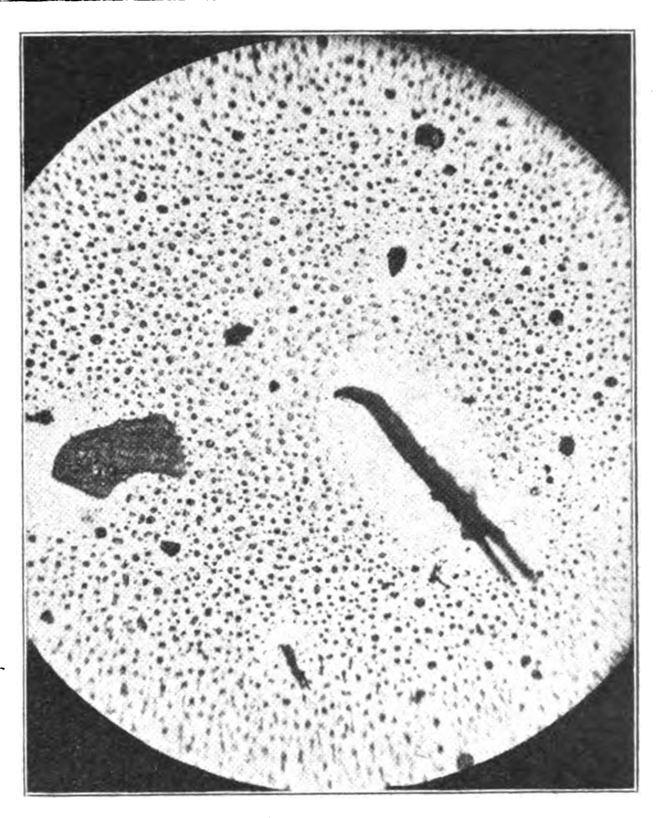


Fig. 1. Tröpfchenbeschlag alkalischer Silikatgläser.

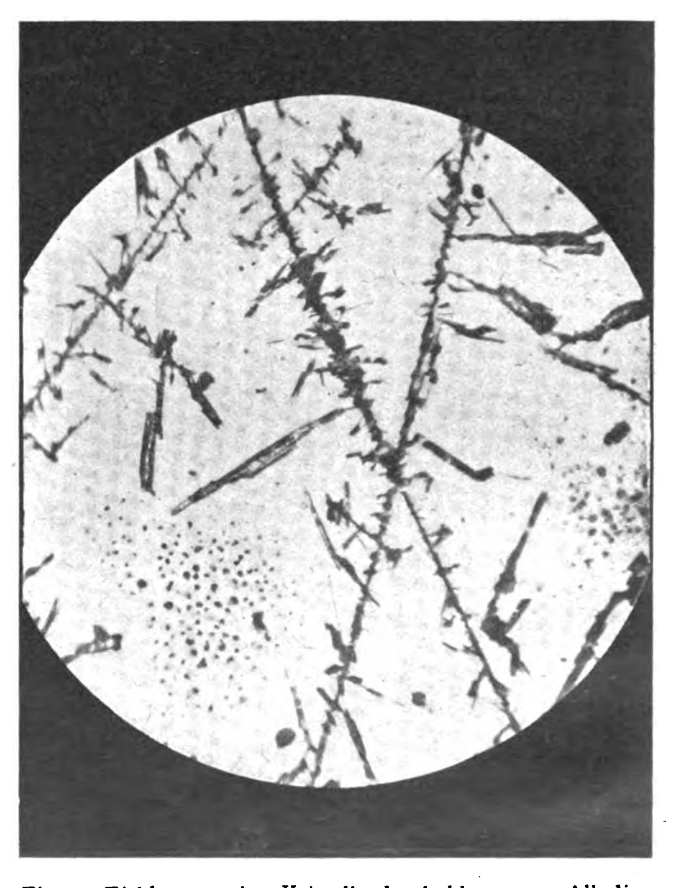


Fig. 2. Eisblumenartige Kristalle der kohlensauren Alkalien.



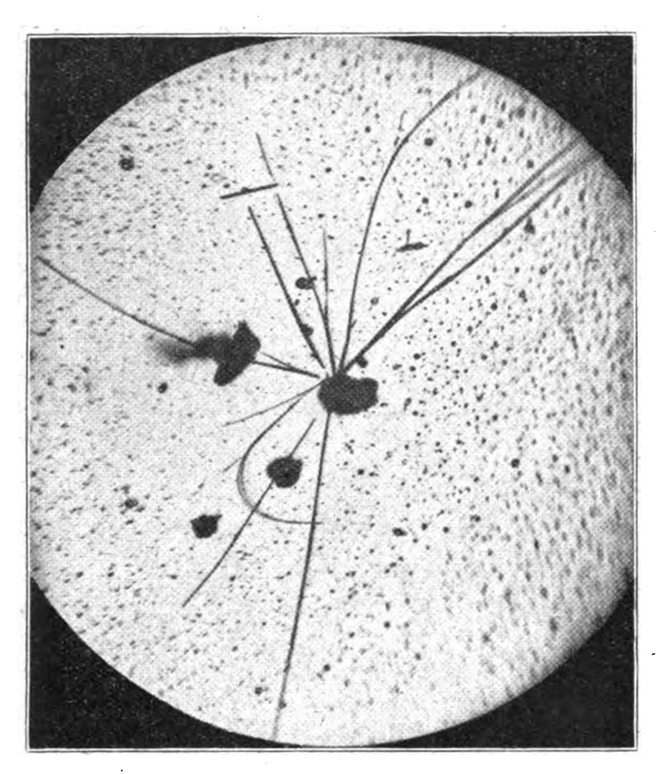


Fig. 3. Ausblühung von Natriumkarbonat („Staubzersetzung").

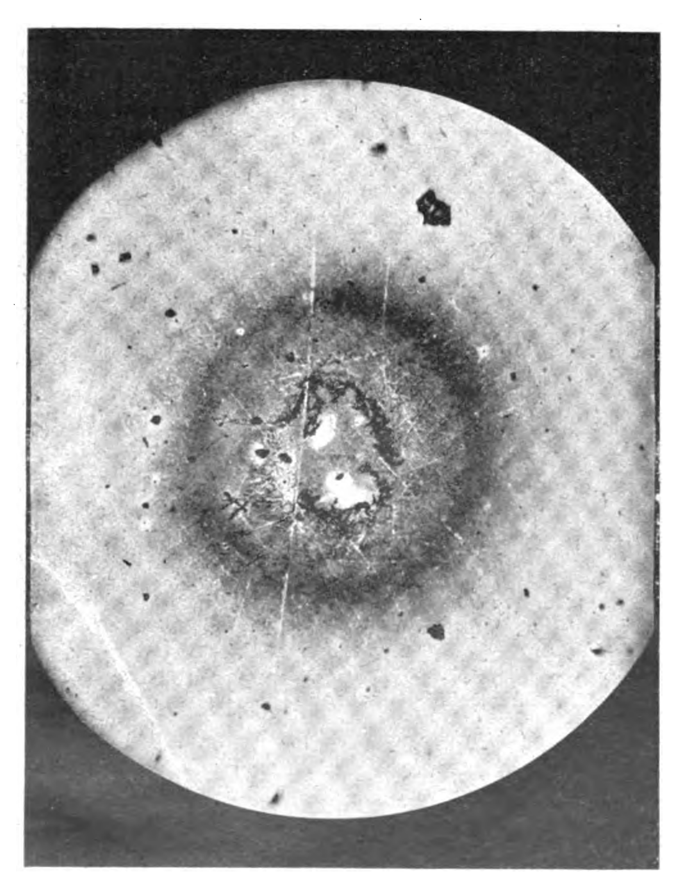


Fig. 4. Bleifleck.

die rosa gefärbte Lösung der jodeosinsauren Glasalkalien mit einer bereitgehaltenen Normallösung von jodeosinsaurem Natrium ($C_{20}J_4O_5H_6Na_2$). Auf diese Weise erhält man gewisse Zahlenwerte als Ausdruck der Verwitterungsfähigkeit der optischen Gläser.

Die optischen Alkaligläser wurden nun von der Physjkalisch-technischen Reichsanstalt in Haltbarkeitsklassen eingeteilt; maßgebend waren bestimmte, in Gemeinschaft mit der Praxis festgesetzte Grenzwerte der Verwitterungsalkalität A_v, die Sie in der Tabelle hier angegeben finden:

Hydrolytische Klasse	Verwitterungsalkalität A_v mg Jodeosin/qm
h 1	0—5
2	10
3	20
4	40
5	größer

Der Ausdruck „hydrolytische Klasse" bezieht sich auf die Zersetzung der Glasmasse durch Wasser (in flüssigem oder gasförmigem Zustand). Diesen Vorgang nennt man „Hydrolyse". Je höher die Klasse, um so schlimmer die Hydrolyse. In der Praxis können Alkalisilikatgläser über h 3 für bessere Instrumente nicht gebraucht werden (oder nur geschützt durch verkittete Flächen). Für Prismenfeldstecher dürfen nur Gläser der ersten bis zweiten Klasse Verwendung finden.

Mit der Verwitterungsalkalität A_v hat es folgende Bewandtnis: Vor Einwirkung des Jodeosins (die 1 Minute dauert) wird die frische Bruchfläche des Glases einer 7 tägigen künstlichen Verwitterung ausgesetzt, und zwar in Luft, die bei 18° C mit Wasserdampf gesättigt ist. Schon vom praktischen Standpunkt wird man lieber eine Zahl haben wollen, die sich auf verwittertes Glas bezieht als Angaben über das Verhalten frischer Bruchflächen, die ja doch bei optischen Instrumenten nicht vorkommen. Aber die Wahl der Verwitterungsalkalität an Stelle der sogenannten „natürlichen Alkalität" der frischen Bruchfläche hat noch einen anderen, theoretischen Grund.

Mylius hat nämlich gefunden, daß man bei frischen Bruchflächen bedeutend höhere Eosinwerte bekommt als bei den bereits verwitterten Flächen — eine Tatsache, die zunächst überrascht. Auf Grund der Arbeiten von van Bemmelen, die ich vorhin schon erwähnt habe, über die Absorptionsverbindungen des Kieselsäuregels mit den zweiwertigen Basen, schloß Mylius aus der Beobachtung an den verwitterten Flächen folgendes: Die zweiwertigen Glasbasen — im besonderen Kalk, Baryt, Zinkoxyd, Bleioxyd usw. — nehmen bei frischen Bruchflächen an der Eosinreaktion teil. (Sie bilden schwerlösliche jodeo-

sinsaure Salze.) Bei der vorherigen Verwitterung des Glases wird ihr Einfluß, wie Mylius annimmt, dadurch ausgeschaltet, daß sie sich (nach Austritt aus dem Glasmolekülverband) mit einer Schutzhülle aus koagulierter Kieselsäure umgeben.

Leider fehlen uns gerade für die wichtigste zweiwertige Glasbase, für den Kalk, systematische Untersuchungen dieser Frage. Mylius mußte sich mit den Zusammensetzungen der verfügbaren optischen Gläser der Praxis begnügen, und das waren sämtlich Jenaer Gläser ohne Kalk. Außerdem wurde Spiegelglas, also nur ein einzelnes Kalksilikatglas, untersucht.

Ich komme damit zur Kritik derartiger Messungen von Haltbarkeitskonstanten. Selbstverständlich muß man zuerst die Fehlergrenzen des Verfahrens an sich kennen. Abgesehen von der großen Empfindlichkeit der Vergleichslösung (jodeosinsaures Natrium in Äther) und von den störenden Einflüssen saurer Gase in der Luft des Laboratoriums liegt die Grenze in der Genauigkeit des Kolorimeters.

Im Ganzen besteht, wie Mylius angibt, bei dem Verfahren eine Unsicherheit von $\pm 5\,\%$ des Wertes, die aber leicht bis zu einer Einheit bei den niederen Werten der Tabelle gehen kann, so daß Zweifel entstehen, ob ein Glas zur Klasse h 1 oder h 2 gehört — ein Unterschied, der sich in der optischen Praxis schon stark bemerkbar macht.

Das Wichtigste, was die Kritik zum Eosinverfahren zu sagen hat, ist aber dieses: Die nach dem Verfahren bestimmte „Alkalität" kann zu einem trügerischen Schein herabsinken, wenn man die chemische Gattung nicht kennt, zu der ein vorgelegtes Glas gehört. Es genügt eine Tatsache, um Ihnen das verständlich zu machen: Schwerstes Bleisilikatglas (Faraday-Glas), welches überhaupt keine Alkalien, sondern nur Bleioxyd und Kieselsäure enthält — z. B. ein Glas[3]) mit $80\,\%$ PbO, $20\,\%$ SiO_2 —, ein solches alkalifreies Glas bindet trotzdem nach 1 Minute Berührungszeit auf 1 qm frischer Bruchfläche 2,6 mg Jodeosin; nach 24 Stunden 75 mg Jodeosin!

Würde man sich allein nach diesen Jodeosinwerten des Glases richten, ohne seine chemische Gattung zu kennen, so täuschte man sich sehr — in Erwartung der bekannten Verwitterungserscheinungen der Alkaligläser, welche ähnliche Mengen Jodeosin binden. Dieses schwerste Bleiglas zeigt, wie schon Faraday wußte, nichts derart. Wohl aber bekommt es die starken Bleiflecke, die Sie vorhin in einem Bild gesehen haben.

Ebenso wie das Bleioxyd reagieren mit Jodeosin, wie ich schon sagte, auch andere zweiwertige Glasbasen. Ihre jodeosinsauren Salze sind schwer löslich — mit Ausnahme des Magnesiumsalzes, welches glastechnisch bis jetzt kaum eine Rolle spielt. Der ganze Vorgang der Hydrolyse der Gläser ist jedenfalls noch ziemlich dunkel; weitere Aufklärung durch die physikalische Chemie wäre uns sehr erwünscht. Sie kann nur erfolgen, wenn systematische Untersuchungen an bestimmten chemisch gleichartigen Glasgruppen vorgenommen werden; die Gläser der Praxis sind wegen ihrer „bunten" Zusammensetzung dazu wenig geeignet.

Aber Kritik heißt nun nicht: das Kind mit dem Bade ausschütten! Wir besitzen in der von Mylius eingeführten „Alkalität", die ja nichts anderes ist als die Alkaliabgabe der Glasoberfläche bei Berührung mit Wasser, eine technische Konstante, die man nur verständig anwenden muß, um sie zu einem wertvollen Hilfsmittel der Glastechnik zu machen. Das gilt auch für die chemischen Geräte. Dabei kann selbstverständlich nur eine bestimmte Art der chemischen Beanspruchung des Glases in Betracht kommen — es ist die Berührung von Glas mit kaltem oder heißem Wasser und gewissen wässerigen Lösungen. Für andere Ansprüche müßten andere Haltbarkeitskonstanten festgelegt werden.

Sie sehen auf dieser Tafel die von Mylius ursprünglich vorgeschlagene Einteilung der Gerätegläser in Haltbarkeitsklassen:

	Na_2O mg/qm 3 Tage vorbehandelt und 1 Woche Wasser 18°	3 Stunden Wasser 80°	Beispiel
Quarzglas	0	0	Quarzglas
Wasserbeständige Gläser	0—0,4	0—1,5	Jenaer Borosilikat-Thermometerglas 59 III
Resistente Gläser .	0,4—1,2	1,5—4,5	Staas'sches Glas
Härtere Apparatengläser	1,2—3,6	4,5—15	Jenaer Normalglas 16 III
Weichere Apparategläser . .	3,6—15	15—60	Bleikristall
Mangelhafte Gläser	über 15	über 60	—

Die Zahlen sind ohne weiteres verständlich: Es wird die Natronabgabe des Glases in mg/qm angegeben[4]). Zu beachten ist, daß die „Vorbehandlung" darin besteht, daß die Gefäße 3 Tage lang mit Wasser von Zimmertemperatur in Berührung bleiben. Der Auszug bei 80° folgt hinter dem Auszug bei 18° C. Mylius hat später auch für diese Gläser die Klasseneinteilung nach Jodeosinwerten eingeführt. Die entsprechende Tabelle will ich übergehen[5]).

Wenden wir uns nun zu einem anderen Bereich der technischen Ansprüche an das Glas. Nächst der Haltbarkeit ist eines der wichtigsten Kapitel die „thermische Widerstandsfähigkeit" der besonders in der Technik der Wirtschaft und des Verkehrs, vor allem auch in der Beleuchtungstechnik gebrauchten Gläser. Denken Sie an Kochgefäße, Wasserstandsröhren für Dampfkessel, Lampenzylinder usw.

Auch der scheinbar so einfache Begriff der „Widerstandsfähigkeit gegen Temperaturwechsel"

erweist sich bei näherer Untersuchung der Fälle der Praxis als ein ziemlich verwickelter Inbegriff des Verhaltens gegenüber der Wärme. Die technischen Verfahren, bei denen Glas in verschiedener Größe und Form der Stücke erhitzt und abgekühlt wird, sind außerordentlich verschieden. Ich will nur zwei Beispiele besprechen. Zuerst: Das chemische Kochgefäß, mit Flüssigkeit gefüllt auf der Bunsenflamme! Dabei kommt wesentlich eine Naturkonstante — der thermische Ausdehnungskoëffizient — in Betracht. Zum Vergleich habe ich auf dieser Tafel einige aus der Literatur bekannte Werte zusammengestellt:

Mittlerer Ausdehnungskoëffizient
0—100° C kubisch × 10⁷.

Kristallglas Choisy le Roi	214—244	Regnault
Gewöhnliches Hohlglas	243—271	„
Jenaer Normalglas 16III	241 (gekühlt)	Schott
Jenaer Borosilikat-Thermometerglas 59III	171 (gekühlt)	„
Jenaer Geräteglas O 6367	145 (gekühlt)	Zeiß

Die drei ersten Gläser von hoher Ausdehnung sind Silikatgläser mit Alkali und zweiwertigen Basen (Bleioxyd, Kalk bzw. Zinkoxyd). Die beiden letzten enthalten Borsäure und haben wesentlich geringere Ausdehnung. Die Angabe der kubischen Werte des Ausdehnungskoëffizienten ist in der Glasindustrie üblich; die Unterschiede treten dabei deutlicher hervor.

Ich sagte vorhin, daß zur Beurteilung der thermischen Widerstandsfähigkeit der Geräte im wesentlichen der Ausdehnungskoëffizient in Betracht kommt. Aber diese Naturkonstante allein gibt uns doch noch kein zulängliches Maß für die technische Leistung des Geräteglases. Das Richtige kann nur sein: eine nach praktischen Gesichtspunkten ausgewählte thermische Konstante, durch welche das Verhalten von gefüllten Kochgefäßen auf der Flamme technisch gekennzeichnet wird.

Ähnlich steht es — um nun das zweite Beispiel anzuführen — mit der Beurteilung der Lampenzylinder, Glühbirnen oder anderen Beleuchtungsgläsern. Auch bei diesen begnügt man sich vorläufig — in Ermangelung besonderer technischer Konstanten — noch immer mit dem Ausdehnungskoëffizienten.

Die Physikalisch-Technische Reichsanstalt hat die Beleuchtungsgläser danach in Klassen eingeteilt, die besonders für Gas-, Petroleum- und Spiritusglühlicht zugeschnitten sind. Sie finden in dieser Tafel die Grenzwerte der Ausdehnungskoeffizienten bei den einzelnen Klassen angegeben:

Klasse	Ausdehnungskoëff. 0—100 C kubisch × 10⁷
1. hoch hitzebeständig	0—105
2. gut „	135
3. mäßig „	165
4. schwach „	195
5. minderwertig	größer

Danach können Sie auch die vorhin besprochenen Gläser bewerten, um ihre Eignung zu Beleuchtungszwecken zu prüfen. Ich bemerke dazu, daß das Jenaer Zylinderglas für Gasglühlicht in die erste Klasse gehört, während das (ältere) chemische Geräteglas von Schott in die dritte, das Borosilikatthermometerglas 59III in die vierte Klasse und das Jenaer Normalthermometerglas 16III samt den gewöhnlichen Gläsern in die fünfte thermische Klasse der Beleuchtungsgläser kommen würde.

Die Einteilung nach der Ausdehnung genügt wohl, wenn man nur wissen will, ob ein Beleuchtungsglas die bei plötzlicher Erwärmung oder Abkühlung auftretende Spannung verträgt; sie genügt dazu, sagen wir „in erster Annäherung". Anders verhält sich die Sache, wenn wir an den in der Praxis häufig vorkommenden Fall denken, daß eine Stichflamme oder irgendeine starke einseitige Erhitzung die Glaswand an einer Stelle bis zur sichtbaren Erweichung bringt. Wie wird sich in diesem Falle ein zur Prüfung vorgelegtes Beleuchtungsglas verhalten? — Die Frage läßt sich durch Angabe des Ausdehnungskoëffizienten allein nicht entscheiden. Es fehlt uns eine für diesen Zweck bestimmte, besondere technische Konstante.

Ähnlichen Verhältnissen begegnen wir auch bei anderen Gebieten der technischen Anwendung des Glases. Ich will kurz zusammenfassen, worauf es in allen Fällen immer wieder ankommt.

Wir müssen versuchen, im Laboratorium — im Kleinen — nachzuahmen, was sich draußen in der Praxis — im Großen — abspielt. Dabei müssen wir darauf abzielen, erst einmal den eigentümlichen Kern der technischen Beanspruchung herauszuschälen. Ich meine: wir müssen die im praktischen Betriebe meist sehr verwickelten Verhältnisse zurückführen auf diejenigen einfachen Naturvorgänge, welche eine entscheidende Rolle spielen bei dem praktischen Verhalten des Glases im Ganzen. Hier heißt es gewissermaßen: „Einen Teil für das Ganze nehmen" und diesen Teil aus dem verwickelten Spiel der Naturvorgänge richtig treffen!

Haben wir einmal qualitativ das Richtige getroffen bei der Nachahmung der Praxis durch vereinfachte Verhältnisse im Laboratorium, dann kommt die Frage der Meßbarkeit und schließlich die Festsetzung geeigneter Normalwerte, nach denen sich die Praxis zuverlässig richten kann.

Zur wissenschaftlichen Vertiefung und zum letzten, exakten Abschluß solcher Konstantenbestimmungen und Festlegung von Normalwerten wird man schließlich danach trachten, die zunächst rein empirisch erfaßten Vorgänge auch theoretisch aufzuklären. Damit gelangen wir zur Zurückführung der an Gläsern empirisch bestimmten technischen Größen auf ihre Naturkonstanten. Wir werden versuchen, die technischen Konstanten als Funktionen dieser Naturkon-

stanten darzustellen. Ich führe Ihnen im Anschluß an die thermischen Eigenschaften des Glases ein Beispiel an.

Winkelmann hat die thermische Widerstandsfähigkeit durch eine Funktion dargestellt, die auf einer ziemlich einfachen Überlegung beruht, auf die ich nicht näher eingehen will. Er denkt sich eine unendlich große Glasmasse mit ebener Oberfläche. Diese Glasmasse habe die Temperatur T. Kühlt man sie an der Oberfläche plötzlich ab, sagen wir auf die Temperatur T_0, so wird das Glas, wie man leicht einsieht, oberflächlich auf Zug beansprucht. Für jede Glasart gibt es nun einen Temperaturabfall $T - T_0$, den das Glas eben noch verträgt, ohne zu springen. Überschreitet man diese Temperaturdifferenz, dann zerplatzt es. Winkelmann setzt diese Differenz

$$T - T_0 = A \cdot W,$$

wobei A ein von der Natur des Glases unabhängiger Faktor ist. Die mit der chemischen Zusammensetzung veränderliche Größe W nennt Winkelmann den „thermischen Widerstandskoëffizienten", und es ergibt sich nun aus der theoretischen Überlegung, daß

$$W = \frac{Z\sqrt{k}}{E \cdot \alpha \cdot \sqrt{s \cdot C}}.$$

Die in die Funktion W eingehenden Naturkonstanten sind: die Zugfestigkeit Z, die Wärmeleitfähigkeit k, der Elastizitätsmodul E, der lineare mittlere Ausdehnungskoeffizient α, das spezifische Gewicht s und die spezifische Wärme des Glases C.

Sie sehen, daß es gelungen ist, den thermischen Widerstand des Glases zurückzuführen auf eine Funktion von Naturkonstanten, die wir uns mit der chemischen Zusammensetzung veränderlich denken. Diese Funktion gilt allerdings nur unter Voraussetzungen, die in der Praxis ziemlich selten und auch nur angenähert vorkommen. Es handelt sich um eine Art plötzlicher Abkühlung sehr großer Glasmassen mit ebener Oberfläche, wie man sie etwa erhält beim Ausgießen des optischen Glases zu großen Fernrohrscheiben über 1 m Durchmesser oder beim Auswalzen sehr dicker Spiegelglasplatten von mehreren cm Dicke. Für andere Formen des Glasstückes und andere Arten der thermischen Beanspruchuug der Glasmasse müßte die Theorie der Praxis noch entsprechend angepaßt werden. Dieses wäre eine lohnende Aufgabe für die technische Physik.

In ähnlicher Weise können wir uns nun alle für die Praxis bestimmten technischen Konstanten der Gläser sozusagen „rationalisiert" denken. Aber diese Aufgabe wollen wir vorläufig der exakten Naturforschung überlassen. Als Techniker haben wir dazu noch keine Muße. Wir müssen so rasch wie möglich auf empirischem Wege vorwärts dringen, um neue technische Konstanten zu finden. Nicht nur zu dem Zwecke, um vorliegende Gläser in ihren technischen Eigenschaften zu erkennen; — wichtiger ist für uns die Konstantenbestimmung zu dem Zwecke, neue und bessere Gläser zu machen!

Um Ihnen zu zeigen, wie der Glaserfinder an Hand exakt bestimmbarer technischer Konstanten bewußt vorwärts schreitet, will ich zum Schluß das Gebiet der optischen Industrie streifen. Zum Bau von optischen Systemen aus Linsen, Prismen usw. muß man die Lichtbrechung und Lichtzerstreuung der Gläser genau kennen. Aus diesen Naturkonstanten leiten sich gewisse technisch-optische Konstanten ab, die den Vorzug haben, in idealster Weise, wie ich es vorhin nannte: „rationalisiert" zu sein.

Technische Optik ist gewissermaßen „physikalische Geometrie". Alles ist durch und durch in exaktester Form meßbar. Die heute zur Berechnung der Linsensysteme benutzten technischen Konstanten der optischen Industrie sind im wesentlichen die von Fraunhofer und Abbe eingeführten Funktionen der Brechungsexponenten, die Sie in diesen Tafeln angegeben finden:

Technisch-optische Konstanten der Gläser.

n = mittlere Brechung (D-Linie, Mitte).
d = mittlere Dispersion (F — C)

$$\nu = \frac{n - 1}{d}.$$

Relative partielle Dispersionen:

$$\alpha = \frac{n - A'}{d}, \quad \beta = \frac{F - n}{d}, \quad \gamma = \frac{G' - F}{d}.$$

Entsprechende Wellenlängen in Mill. mm:

A'	C	D	F	G'
Mitte der Doppel-linie		Mitte der Doppel-linie		
768,2	656,3	589,3	486,1	434,1
Dunkelrot	Orangerot	Gelb	Blaugrün	Blauviolett

Für die Auswahl eines optischen Glases ist zunächst wichtig der sog. mittlere Brechungsexponent n (der gelben Natriumlinie D) und weiterhin die Differenz der Brechung für F (Blaugrün) und C (Orange); es ist dies die mittlere Dispersion d. Abbe bildet aus diesen beiden mit der chemischen Zusammensetzung veränderlichen Naturkonstanten die technisch wichtige Funktion $\nu = \frac{n - 1}{d}$. Der moderne Optiker fragt immer zuerst nach den beiden Werten n und ν, wenn er ein Glas für Linsen sucht.

Weiterhin hat Abbe der sog. „relativen partiellen Dispersion" den mittleren Spektralabschnitt $F - C = d$ als Maßeinheit zugrunde gelegt. Relativ zu F bis C bestimmt man die Länge des roten Teils von A' bis D; die Länge des Gelbgrün und Blaugrün von D bis F und des Blau und Blauviolett von F bis G'. (Die Buchstaben A', G, D, F und G' bedeuten in den



Formeln immer die Brechungsexponenten der betreffenden Spektrallinien.)

Hiermit haben Fraunhofer und Abbe eine exakte technische Sprache geschaffen, um die Erfinderaufgaben sowohl des Optikers, als auch des Glasschmelzers zu formulieren. Es sind hauptsächlich zwei große Probleme, die der optischen Glasschmelzkunst noch unbegrenzte Arbeit geben:

1. Die Koordinatenfläche zwischen der Achse der n-Werte und der Achse der ν-Werte soll möglichst dicht besetzt werden mit gut brauchbaren optischen Gläsern.

In Wirklichkeit haben wir nach dem heutigen Stande der Glastechnik dieses Bild vor uns:

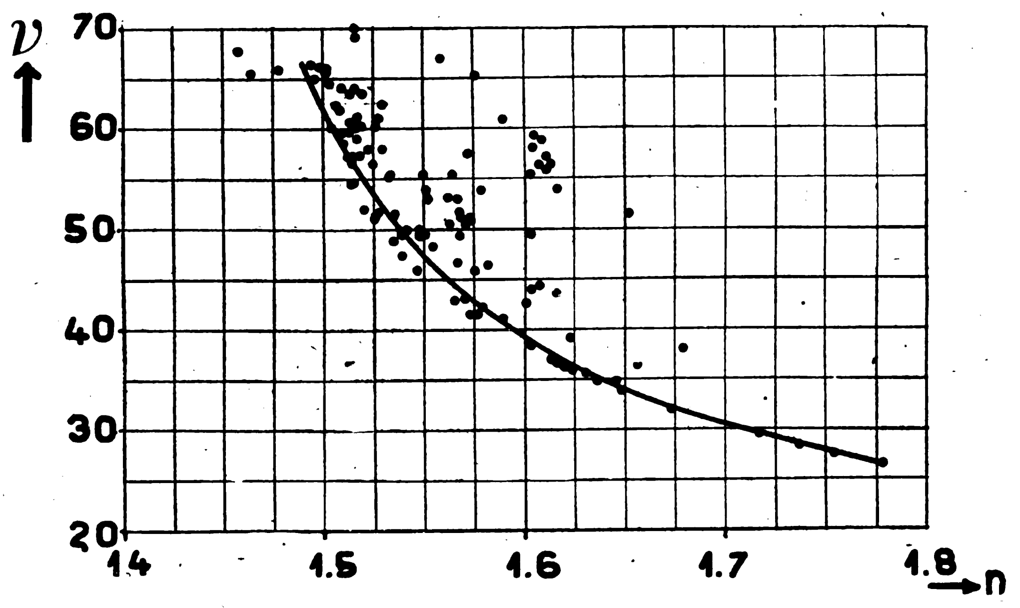


Fig. 5. Abhängigkeit ν und n der *Alkali-Kalk- und Bleisilikatgläser* (Schaulinie) und der *Jenaer Gläser.*

Das Bild zeigt uns eine merkwürdige gesetzmäßige Beziehung zwischen der chemischen Zusammensetzung der Gläser und ihren optischtechnischen Konstantenwerten n und ν. Ich habe, wie Sie bemerken, eine Reihe von Punkten — jeder Punkt ist ein Glas — durch eine Schaulinie verbunden. Auf dieser Schaulinie liegen die gewöhnlichen Alkali-Kalk- und Alkali-Bleigläser mit Kieselsäure als Grundlage des Glasstoffs. Der Erfolg der Arbeiten von Abbe und Schott kommt nun darin zum Ausdruck, daß der Flächenraum jenseits dieser Linie zum Teil besetzt wurde mit neuen Gläsern, deren Konstantenwerte das starre Gesetz der gewöhnlichen optischen Glasarten durchbrechen.

Aber Sie sehen, daß es bisher nur gelungen ist, den oberen Teil der Koordinatenfläche auszufüllen; Gläser im Raume unterhalb der Schaulinie fehlen bis heute. Die Natur scheint dieser Aufgabe der Glastechnik hartnäckig zu widerstreben. Möglicherweise müßte man, um sie zu lösen, zu ganz anderen Stoffen — z. B. organischen Körpern — greifen, um die entsprechenden technischen Konstanten zu erreichen; allerdings müßten die neuen Erzeugnisse auch sonst den Ansprüchen der optischen Technik genügen.

2. Das andere der beiden großen Probleme der optischen Glasschmelzkunst ist fast so alt wie die Herstellung optischer Gläser selbst. Schon Fraunhofer erkannte es 1823. Es handelt sich um die Beseitigung des sog. „sekundären Spektrums" der Objektive. Praktisch äußert sich dieses darin, daß die Bilder der best korrigierten Objektive einen Rest von störenden Farbenrändern behalten. Um diesen schädlichen Rest zu beseitigen, müßte man, wie bereits Fraunhofer versucht hat, Kron- und Flintgläser — d. h. schwach zerstreuende und stark zerstreuende Gläser — herstellen, deren relative partielle Dispersionen im blauen und im roten Abschnitt des Spektrums für Kron und Flint möglichst gleich sind. Dabei müssen noch andere Bedingungen erfüllt werden. Insbesondere dürfen bei einem zweiteiligen Fernrohrobjektiv die mittleren Brechungsexponenten des Kron- und Flintglases nicht zu hoch liegen und sie müssen nahe übereinstimmen. Ferner muß der Unterschied der ν-Werte möglichst groß sein. In der Formelsprache der technischen Optik läßt sich das in einfacher Weise exakt ausdrücken.

Nehmen wir ein zweiteiliges Fernrohrobjektiv an! Es ist immer möglich, die Brennweiten f für die beiden Linien C (Rotorange) und F (Grünblau) gleich zu machen. D. h. für ein Spektrum, welches nur orange-rotes und grün-blaues Licht enthielte, würde man auf diese Weise ein farbenfreies Fernrohrobjektiv erhalten. Hat man diese beiden Brennweiten gleich gemacht, so weicht aber für Sonnenlicht die Brennweite des Violett

bei Objektiven aus gewöhnlichen Glasarten erheblich ab. Die Differenz der beiden Brennweiten nennt man das „sekundäre Spektrum“:

$$s = f(G') - f(C, F).$$

Hierbei bedeutet f(C, F) die gemeinsame Brennweite der Linien C und F des Spektrums der Sonne.

Mit Hilfe der relativen partiellen Dispersionen $= \gamma_1$ und γ_2 für das Blauviolett des Kron und Flint und der beiden ν-Werte des Kron und Flint läßt sich das sekundäre Spektrum s darstellen durch den Ausdruck:

$$s = \frac{\gamma_2 - \gamma_1}{\nu_1 - \nu_2}.$$

(Gültig für Linsendicke Null. ν_1 bedeutet den Wert $\frac{n - 1}{d}$ für Kron und ν_2 den entsprechenden Wert für Flint.) Als Kronglas dient gewöhnlich ein Kalksilikatglas; als Flint ein Bleisilikatglas.

Wie es bei den gewöhnlichen optischen Gläsern mit den technischen Konstanten steht, von denen die Beseitigung des sekundären Spektrums wesentlich abhängt, erkennen Sie aus der Zusammenstellung der maßgebenden Werte, die ich Ihnen in der Tafel gemacht habe:

Sekundäres Spektrum.

	n	ν	α (Rot)	γ (Blau)
Gew. Kron . .	1,517	$59 = \nu_1$	0,642	$0{,}568 = \gamma_1$
Gew. Flint . .	1,620	$36 = \nu_2$	0,605	$0{,}609 = \gamma_2$
Leichtflint . .	1,526	51	0,629	0,582
Borosilikatflint			lang	kurz
m. 20% B_2O_3	1,529	51,6	0,638	0,576

Bei dem gewöhnlichen Flint ist das rote Ende des Spektrums gegenüber dem Kronglas zu kurz (Wert α). Das blaue Ende dagegen ist viel zu lang (γ). Dementsprechend würde ein Objektiv aus diesen beiden Gläsern ein starkes sekundäres Spektrum aufweisen.

Die Rechnung ergibt in der Tat bei 1 m gemeinsamer Brennweite für die vereinigten Linien (C, F) ein sekundäres Spektrum von der Größe

$$s = + 1{,}9 \text{ mm}.$$

Schott erreichte eine sehr beträchtliche Verbesserung des Flint durch Einführung von Borsäure in die Zusammensetzung des gewöhnlichen Blei-Silikatglases. Die Borsäure dehnt nämlich, wie Harcourt und Stokes erkannt haben, das rote Ende des Spektrums und verkürzt gleichzeitig den blauen Teil. Vergleichen wir einmal die relativen partiellen Dispersionen eines Leichtflint und eines Borosilikatflint mit 20% B_2O_3! Der Wert α für Rot erhöht sich durch die Borsäure um 9 Einheiten, der Wert γ für Blau sinkt um 6 Einheiten der dritten Dezimale durch Einführung der Borsäure. Dabei sind die n- und ν-Werte der beiden Gläser annähernd gleich gewählt.

Anders freilich steht es mit dem Kronglas. Schott und Abbe haben versucht, das gegenüber dem Flint zu kurze blaue Ende des gewöhnlichen Kronspektrums zu dehnen, indem sie — geleitet von den optischen Eigenschaften des Flußspats — Fluorkalzium in die Glasschmelze einführten. Anfangs schien auf diesem Weg die Lösung des Problems auch zu gelingen. Bald aber stellte sich heraus, daß zur Aufnahme optischer merklicher Fluorgehalte erstens eine zu hohe Alkalität der Schmelze erfordert wurde (die also unhaltbares Glas ergab); und dann neigten solche Schmelzen außerordentlich stark zur Bildung von Schlieren und Steinen. Die Schlieren, d. h. Fäden, Bänder oder Schichten von abweichender Lichtbrechung in der Hauptmasse des Glases kommen zum Teil von dem starken Angriff der fluorhaltigen Schmelze auf die Hafenwand; zum Teil auch von der beständig fortschreitenden Zersetzung des anfangs gelösten Fluorkalziums. Das Fluorkalzium setzt man in Form von Flußspat dem Gemenge der übrigen Rohstoffe des Glases zu. Die Steine derartiger Fluor-Schmelzen bestehen aus weißen Kristallausscheidungen in Form von Körnern bis zu Erbsengröße. Über ihre chemische und kristallographische Natur ist Näheres nicht bekannt worden.

Bis heute — also nach einem Jahrhundert! — ist das Fraunhofersche Problem nicht gelöst. Die Optiker müssen ihre farbenfreien Objektive vorläufig noch immer aus mehr als zwei Linsen verschiedener Glasarten zusammensetzen. Damit sind nicht bloß größere Lichtverluste verbunden, sondern auch, wie sich von selbst versteht, bedeutend höhere Herstellungskosten. Man darf wohl behaupten: Derjenige Glaserfinder, dem es gelingen würde, zwei brauchbare optische Gläser zu schmelzen, aus denen man zweilinsige Objektive ohne sekundäres Spektrum machen kann — dieser Mann wäre der Columbus der technischen Optik. Denn es würde ein neuer Abschnitt in der Geschichte der optischen Industrie damit beginnen.

1) Probevorlesung des Verf. bei seiner Habilitation für Glas und Glastechnik am Chemisch-Technischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe i. B. — 2) Die Absorption. Steinkopff, Dresden 1910. — 3) Das von Faraday angegebene Glas war: 64 PbO, 36 SiO_2. — 4) Bei kalihaltigen Gläsern äquivalente Werte. Die Bestimmung erfolgt ebenfalls durch das Jodeosinverfahren. — 5) Zusammenfassende Darstellung des Eosinverfahrens von Mylius: Silikatzeitschr. Bd. 1 S. 1, 25, 45 (1913).

ÜBER DIE BILDUNG DER BLAUSÄURE AUS STICKSTOFF UND KOHLENWASSERSTOFFEN IM ELEKTRISCHEN LICHTBOGEN.

Von *A. Koenig* und *W. Hubbuch.*

(Mitteilung aus dem Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Karlsruhe i. B.)

I. Vorbemerkung über Elektro-Gasreaktionen im allgemeinen.

Die chemische Veränderung, welche Gase oder Gasgemische bei elektrischer Durchströmung in sogenannter selbständiger Entladung (Glimmstrom, Funken, Lichtbogen) erfahren, ist eine Zeitlang als reine Wärmewirkung betrachtet worden. Man hat unter ziemlich willkürlicher Annahme bestimmter Höchsttemperaturen im Lichtbogen aus thermischen Daten die theoretischen Maximalausbeuten an endothermen Produkten (z. B. bei der Stickoxydbildung in Luft) berechnet und die praktisch erzielten Ausbeuten in Prozenten dieser Maximalwerte ausgedrückt[1]). Von diesem Gesichtspunkt aus hielt man die Erfüllung zweier Forderungen für wesentlich: Erreichung sehr hoher Temperaturen und wirksamste Abschreckung der Reaktionsgase, um rasch aus dem kritischen Temperaturgebiet des leicht beweglichen Gleichgewichtes herauszukommen[2]) und das Produkt der hohen Temperatur nach Möglichkeit unversehrt zu erhalten.

Diese „rein thermische" Betrachtungsweise, die für Starkstromlichtbogen praktisch zutrifft, wird indessen bei chemischen Umsetzungen im gekühlten Hochspannungsglimmbogen den experimentellen Beobachtungen nicht mehr gerecht[3]), und sie versagt natürlich völlig bei Entladungen hoher Spannung und sehr kleiner Stromdichte, wie sie z. B. im Siemens-Berthelotschen Röhrenelektrisator zur Wirkung kommen. Wären die chemischen Umsetzungen von Gasen bei elektrischer Durchströmung nur eine Folge der Heizwirkung des Stromes, so könnten „kalte Elektrosynthesen" wie die Bildung von Ozon, Stickoxydul oder Blausäure in der diffusen Entladung des Siemensrohres nicht in nachweisbarem Betrage stattfinden. E. Warburg[4]) hat unter Hinweis auf die Vorgänge im Ozonisator als erster die Meinung ausgesprochen, daß die chemische Wirkung des Lichtbogens keine rein thermische sein kann, vielmehr aller Wahrscheinlichkeit nach wenigstens zum Teil auf photochemisch aktive Strahlung oder auf Ionenstoß, unter Umständen auf beides, zurückzuführen ist[5]).

Bekanntlich ist die eigentliche Bogen- oder Glimmstrombahn der Schauplatz äußerst turbulenter Vorgänge, indem durch den Stoß der im Spannungsgefälle beschleunigten Ionen bzw. Elektronen die getroffenen Gasmolekeln ionisiert werden, eine Strecke weit sich an dem Stromtransport beteiligen, um schließlich nach Rekombination (Molisierung) wieder in der großen Masse der ladungsfreien Molekeln unterzutauchen. Die ursprünglich nur der Feldrichtung folgende, die mittlere Geschwindigkeit der Gasmolekeln aber um ein Vielfaches übertreffende Bewegung der Ionen geht nach einer Reihe von Zusammenstößen in regellose Molekularbewegung über, bewirkt also eine Erwärmung der ganzen Gasmasse; insofern ist die Hauptwirkung der elektrischen Entladung eine thermische. Aber zum Teil wenigstens wird die gewaltige kinetische Energie, welche die im Felde bewegten Ionen mit sich führen, unmittelbar chemisch ausgenützt: dann nämlich, wenn durch den Ionenstoß zusammengesetzte Molekeln zersprengt (dissoziiert) werden, deren Bruchstücke sich nicht oder in anderer Anordnung vereinigen. Da überdies, wie J. Franck und andere[6]) gezeigt haben, unelastische Zusammenstöße von Elektronen mit Gasmolekeln nicht immer ionisierend, aber immer strahlungserregend wirken, wobei der Energiegehalt der angeregten Molekeln so groß sein kann, daß er zur Durchführung einer endothermen Reaktion mehr als ausreicht, so ist auch die Möglichkeit photochemischer Synthesen in der Bogenbahn durchaus verständlich und nicht mehr zu bezweifeln[7]).

Die primäre Wirkung der Elektrisierung ist eine ganz spezifische. Der Schwellenwert der Anregung bzw. der Ionisation durch die Stoßkraft eines rasch bewegten Elektrons oder Ions ist von Stoff zu Stoff verschieden, und es kann häufig der Fall eintreten, daß bei elektrischer Behandlung eines Gasgemisches der eine Gemengteil ganz unbeeinflußt bleibt, während der andere unter der Wirkung des Ionenstoßes bzw. absorbierter Strahlung mehr oder weniger stark, vorübergehend oder bleibend, verändert wird[8]). Damit werden aber die relativen chemischen Aktivitäten der Gemengteile stark verschoben und Verhältnisse geschaffen, unter denen Reaktionen möglich sind, die bei hoher Erhitzung der ganzen Gasmasse infolge leichter thermischer Zersetzlichkeit des einen Gemengteiles nicht zustande kommen können.

Das Studium dieser eigenartigen Verhätlnisse vom chemischen Standpunkte aus, insbesondere die Aufsuchung von Arbeitsbedingungen, welche der Umsetzung gemischter Gase in bestimmt gewollter Richtung am günstigsten sind, ist ein Problem, welches den einen von uns (K.) schon seit vielen Jahren beschäftigt. Zu diesem Arbeitsgebiet gehört eine systematische Experimentaluntersuchung der Blausäure-Elektrosynthese aus Stickstoff und Kohlenwasserstoffen, über welche der eine von uns (H.) im Hauptteil seiner Karlsruher Dissertation 1921 ausführlich berichtet hat; vorliegende Mitteilung soll die Ergebnisse dieser Arbeit in gekürzter und etwas abgeänderter Form zur Kenntnis der Leser dieser Zeitschrift bringen.

II. Thermodynamische Betrachtungen.

Obwohl die Gesetze der chemischen Statik bei elektrisch durchströmten Systemen nicht, bzw. nicht streng gelten, da in der Strombahn die Verteilung der Molekelgeschwindigkeiten und Bewegungsrichtungen nicht völlig ungeordnet sind, also nicht restlos dem Wahrscheinlichkeitsgesetz der kinetischen Theorie entsprechen, so ist es doch lehrreich, zu sehen, welche Gleichgewichtsverhältnisse und Stoffausbeuten für den Grenzfall hoher Lichtbogentemperatur (also leicht beweglichen thermischen Gleichgewichts) auf grund thermochemischer Daten zu erwarten sind.

Berechnungen dieser Art sind mit Hilfe des Nernstschen Wärmesatzes[9]) für eine Anzahl uns hier interessierender Reaktionen von H. v. Wartenberg[10]) und F. Pollitzer[11]) durchgeführt und zum Teil mit Ergebnissen pyrochemischer Versuche in Übereinstimmung gebracht worden. Zum Teil allerdings weichen die Resultate der Rechnungen beider Autoren so stark voneinander ab, daß von einer zuverlässigen Ermittelung der in Frage stehenden Gleichgewichte noch keine Rede sein kann. So berechnet v. Wartenberg die Konstante für das Cyangleichgewicht: $2\,C_{Graphit} + N_2 = C_2N_2 - 71$ kcal nach der Formel[12]): $\log p_{N_2}/p_{C_2N_2} = 15\,530/T - 10^{-3}\,T - 0{,}8$, wonach bei 3500^0 abs. (im Kohlebogen) etwa $42\,^0/_0$ Dicyan mit $58\,^0/_0$ Stickstoff im Gleichgewicht sein sollten. Pollitzer dagegen[13]), der andere Werte für die Molekularwärmen der beteiligen Stoffe annimmt, wodurch in obiger Gleichung der Koeffizient des Gliedes mit T um mehr als die Hälfte verkleinert wird ($4{,}4\cdot 10^{-4}$ statt 10^{-3}), errechnet für die gleichen Versuchsbedingungen nur einen Gleichgewichtsgehalt von $1\,^0/_0$ Dicyan im Stickstoff (!). Leider verhindert die große Zersetzlichkeit des Cyans auf dem Abkühlungswege eine direkte experimentelle Bestätigung seiner Bildung bei hoher Temperatur.

Mit Wasserstoff setzt sich Dicyan nahezu quantitativ zu Blausäure um: $C_2N_2 + H_2 = 2\,HCN + 11$ kcal. Die Isochorengleichung $\log p_{C_2N_2}\cdot p_{H_2}/p^2_{HCN} = -2410/T - 3{,}25$[14]) läßt erwarten, daß auch bei den höchsten Temperaturen das Gleichgewicht fast ganz auf der Seite der (exotherm entstehenden) Blausäure liegt. In der Tat hat schon Berthelot[15]) durch Erhitzen eines stöchiometrischen Gemenges der reinen, trockenen Gase C_2N_2 und H_2 im zugeschmolzenen Rohr auf 500 bis 550^0 C über die Hälfte in Blausäure verwandelt (ein Teil des Cyans hatte sich zu Paracyan polymerisiert).

Für die endotherme Bildung der Blausäure aus den Elementen: $2\,C_{Graphit} + N_2 + H_2 = 2\,HCN - 60$ kcal findet Pollitzer[16]) vorzügliche Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. v. Wartenberg[17]) hatte ein stöchiometrisches N_2-H_2-Gemisch an einem elektrisch hocherhitzten Kohlestab (Temperatur optisch bestimmt) rascher oder langsamer vorbeigeleitet und die im Gase enthaltenen HCN-Konzentrationen auf die Strömungsgeschwindigkeit Null extrapoliert. Daß seine Ergebnisse wahren Gleichgewichten entsprachen, folgt daraus, daß die aus Versuchen bei drei verschiedenen Temperaturen berechnete Wärmetönung der Reaktion dem calorimetrisch bestimmten Wert nahezu gleichkam. v. Wartenberg fand bei: $T = 1908$, 2025 und 2148^0 abs. 1,95, 3,1 und $4{,}7\,^0/_0$ HCN im Gleichgewieht mit den Elementen. Pollitzer berechnet mit der kurzen Formel: $\log p^2_{HCN}/p_{H_2}\cdot p_{N_2} = -13060/T + 4{,}0$[18]) für die gleichen Temperaturen 1,9, 3,0 und $4{,}5\,^0/_0$ HCN, also nahezu dieselben Werte. Die Formel läßt bei 3500^0 abs. schon $40\,^0/_0$ HCN neben $30\,^0/_0$ N_2 und $30\,^0/_0$ H_2 im Gleichgewicht sein; dies paßt recht gut zu dem Wert $33{,}6\,^0/_0$ HCN, den Wallis[19]) bei langsamem Durchleiten eines hälftigen N_2-H_2-Gemisches durch einen Kohle-Starkstrombogen erhalten hatte.

Für die Berechnung der Blausäurebildung aus Acetylen und Stickstoff entsprechend der Gleichung $C_2H_2 + N_2 = 2\,HCN - w$ kcal[20]) fehlen z. Zt. noch die exakten thermischen Unterlagen; denn der hierfür benötigte Wert der Acetylen-Zerfallswärme steht noch nicht annähernd fest. Pollitzer[21]) rechnet mit rund 40 kcal, ungefähr dem arithmetischen Mittel aus den (auf Zimmertemperatur bezogenen) Daten von Berthelot (52 kcal), Thomsen (46,5 kcal) und Pier (2,64 kcal) für den Zerfall: $C_2H_2 = H_2 + 2\,C_{amorph}$. v. Wartenberg[22]) fand experimentell durch Vorbeileiten von Wasserstoff an einem Kohlestift, dessen Temperatur optisch zu 2097^0 abs. bestimmt wurde, in dem Abgas $0{,}13\,^0/_0$ Acetylen, was nach seiner unter Benutzung des Berthelotschen Wertes für die Wärmetönung und Einfügung eines Korrektionsgliedes entsprechend den Unterschieden der spezifischen Wärmen von H_2 und C_2H_2 aufgestellten Formel: $\log p_{H_2}/p_{C_2H_2} = 11\,000/T - 0{,}001\,T - 1$ einer Temperatur von 1900^0 abs. entspräche. Beobachtung und Berechnung kommen einander auf diese Weise ziemlich nahe. Nach Pollitzer folgt aus: $\log p_{C_2H_2}/p_{H_2} = -8750/T + 1{,}6$ für 2000^0 abs. ein Gleichgewichtsgehalt von $0{,}16\,^0/_0$ C_2H_2. Diese Formel enthält kein Korrektionsglied, die chemische Konstante für H_2 ist $= 1{,}6$ (statt 2,2 bei v. Wartenberg) gesetzt.

Kombinieren wir Pollitzers Formeln für die Gleichgewichte zwischen Blausäure bzw. Acetylen und ihren Elementen, so erhalten wir einen Ausdruck für das Gleichgewicht der Blausäure mit Acetylen und Stickstoff: $\log p^2_{HCN}/p_{H_2}p_{N_2} - \log p_{C_2H_2}/p_{H_2} = -13060/T + 4{,}0 + 8750/T - 1{,}6$, also: $\log p^2_{HCN}/p_{C_2H_2}p_{N_2} = -4310/T + 2{,}4$.

Das erste Glied dieses Ausdruckes ist natürlich sehr unsicher; je nachdem man die experimentellen Werte von Berthelot, Thomsen oder Pier für die Acetylen-Zerfallswärme einsetzt, wird es gleich 1684/T, 2887/T oder 7285/T. Wieviel das für die Lage des HCN-Gleichgewichtes ausmacht, ist aus folgendem Diagramm (Fig. 1) zu er-

sehen, das mit 3 Werten (den beiden extremen von Berthelot und von Pier und dem Pollitzerschen Mittel) berechnet ist. Zum besseren Vergleich mit unseren Versuchsergebnissen mit gekühltem Bogen unter vermindertem Druck ist der Berechnung ein Gesamtdruck von $^1/_6$ at und ein Anfangsgehalt von 1,6 % C_2H_2 im Stickstoff zugrunde gelegt; also $p_{N_2} = {}^1/_6 - {}^1/_2 p_{HCN}$, $p_{C_2H_2} = {}^1/_{360} - {}^1/_2 p_{HCN}$. Die Kurven ergeben die errechneten Umsetzungsgrade des Acetylens zu Blausäure als Funktion der absoluten Temperatur.

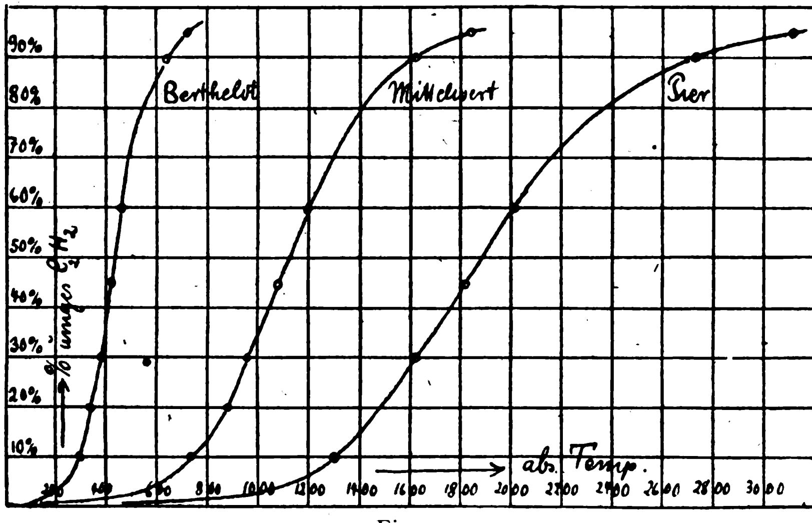


Fig. 1.

Hiernach ist zu folgern: Stimmt der Berthelotsche Wert, so ist schon bei Rotglühhitze praktisch quantitative Umsetzung des Acetylens zu Blausäure (bei Anwendung eines großen Stickstoffüberschusses) zu erwarten; bei Gültigkeit des Pierschen Wertes dagegen muß hierfür die Temperatur des Kohle-Starkstrombogens erreicht werden.

Auch für die thermische Blausäurebildung aus Stickstoff und anderen einfachen Kohlenwasserstoffen (Methan, Äthylen) sind Gleichgewichtsformeln aufgestellt worden. Methan, der bei gewöhnlicher Temperatur stabilste Kohlenwasserstoff, zerfällt endotherm in seine Elemente entsprechend der thermochemischen Gleichung: $CH_4 = C_{amorph} + 2 H_2 - 21{,}75$ kcal. Pollitzer[23]) hat berechnet, daß unter Atmosphärendruck Methan etwa zur Hälfte und bei 2000° abs. fast quantitativ zerfallen muß. Ein Gleichgewicht von der Form: $2 CH_4 + N_2 = 2 HCN + 3 H_2 - 103{,}5$ kcal[24]) ist demnach bei höheren Temperaturen praktisch ausgeschlossen: die Blausäurebildung aus Stickstoff und Methan wird identisch mit der aus den Elementen; z. T. haben wir es auch, da bei hoher Temperatur Acetylen entsteht, mit dem Acetylen-Stickstoff-Blausäure-Gleichgewicht zu tun. Dennoch läßt sich (unter Außerachtlassung des thermischen Methanzerfalles) die Nernstsche Näherungsgleichung aufstellen: $\log p^2_{CH_4} \cdot p_{N_2} / p^2_{HCN} \cdot p^3_{H_2} = 22\,700/T - 3{,}5\,T - 8{,}85$[24]), woraus folgt, daß sich mit steigender Temperatur das Gleichgewicht nach der Cyanwasserstoffseite verschiebt; bei 1000° abs. sollte sich fast quantitativ das Methan zu Blausäure umsetzen.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Umsetzung von Äthylen mit Stickstoff zu Blausäure. Äthylen ist kein stabiler Kohlenwasserstoff; es kann in exothermer Reaktion Methan und Kohlenstoff bilden: $C_2H_4 = CH_4 + C + 33{,}5$ kcal (was allerdings bei hoher Temperatur nicht in Frage kommt, da ja auch Methan zerfällt), in endothermer Reaktion Wasserstoff und Acetylen: $C_2H_4 = H_2 + C_2H_2 - 43{,}7$ kcal. Nach der schon von v. Wartenberg aufgestellten Formel: $\log p_{H_2} \cdot p_{C_2H_2} / p_{C_2H_4} = - 9560/T + 1{,}75 \log T + 2{,}0$ berechnet Pollitzer[25]), daß bereits bei Rotglut merkliche Mengen Acetylen im Gase vorhanden sein müssen, denn K_p, das bei 500° abs. noch winzig klein ist (10^{-12}), steigt auf $5 \cdot 13^{-3}$ bei 1000°, um bei 1500° abs. schon den Wert 16 zu erreichen. Danach können wir auch die Umsetzung des Äthylens mit Stickstoff zu Blausäure auf das Acetylen-Stickstoff-Blausäure-Gleichgewicht zurückführen.

III. Geschichtliches zur elektrischen Cyan- und Blausäuresynthese.

Die ersten Angaben über „Cyanbildung" in elektrischen Entladungen stammen wohl aus dem Jahr 1859. Damals schrieb Morren[26]) (wörtlich übersetzt): „Läßt man in einer Mischung von Wasserstoff und Stickstoff die Funken einer Ruhmkorffschen Elektrisiermaschine zwischen zwei Platinspitzen überspringen, so bildet sich Ammoniak; bei Anwendung von Kohlespitzen und Wasserstoff allein bilden sich Kohlenwasserstoffe, und in entsprechender Weise läßt sich die direkte Bildung von Cyan ermöglichen." Diese letzte Angabe ist anzuzweifeln; vielleicht meinte Morren Cyanwasserstoff, denn der chemische Nachweis von Dicyan als Produkt elektrischer Entladungen scheint bis heute nicht gelungen zu sein. Berthelot[27]) schon sagte ausdrücklich, daß bei Anwendung eines Flammenbogens zwischen Gaskohlen und Stickstoff allein kein Cyangas entstehen könne, und gab als Grund für diese Unmöglichkeit an, daß, wie Buff und Hofmann[28]) sowie Andrews und Tait[29]) gezeigt haben, Cyan durch elektrische Funken quantitativ in seine Elemente zerlegt wird. Später betonte Berthelot[30]) nochmals an Hand eigener Versuche, daß weder im Lichtbogen noch bei Funkenentladungen Cyangas entsteht, daß vielmehr die allein wahrgenommene Bildung von HCN,



auch bei scheinbarer Abwesenheit von Wasserstoff, stets auf Verunreinigungen der Kohleelektroden zurückzuführen ist. Zu dem gleichen Ergebnis kam Wallis[31]) in einer ausführlichen Arbeit über die Synthese des Cyans und der Blausäure im Lichtbogen. Bei Anwendung von reinem Stickstoff und reinen Kohleelektroden, die, um Wasserstoff ganz auszuschließen, mit Diamantpulver umgeben wurden, waren weder mit Lichtbogen noch mit Induktorfunken Cyan oder Verbindungen desselben zu erhalten; dagegen führte die Gegenwart geringer Mengen Wasserstoff sofort zur Bildung von Cyanwasserstoff. Feuchter Stickstoff gab im Kohlelichtbogen kleine Mengen HCN, die dem Wassergehalt des Gases ungefähr proportional waren. Zur Prüfung der Gase auf Cyan neben Cyanwasserstoff benutzte Wallis zwei selbsterprobte Methoden: 1. Absorption in Kalilauge und Bestimmung des durch Hydrolyse des Cyanats entstandenen Ammoniaks; 2. Absorption in Ammoniak und Wägung des beim Eindampfen zu Harnstoff umgelagerten Ammoncyanats. Beide Reaktionen fielen mit den Lichtbogengasen negativ aus. Indessen hatte Ph. Lenard[32]) schon früher gefunden, daß der Kern eines in Luft brennenden Kohlebogens außer dem Swanspektrum auch Cyanbanden emittiert. v. Wartenberg[33]) bestätigte das Auftreten des Cyanspektrums in großer Intensität bei Anwendung von Elektroden aus Achesongraphit in einem Strom reinen Stickstoffs; durch chemische Reaktionen konnte er aber kein Cyan nachweisen. v. Wartenberg löste den scheinbaren Widerspruch durch die Annahme, daß Cyan wohl primär im Bogen entsteht, in der kälteren Aureole aber wieder zerfällt, und zwar unter der katalytischen Wirkung fein verteilten glühenden Kohlenstoffs. Danach ist es wenig wahrscheinlich, daß man nach einer Patentschrift aus dem Jahre 1908[34]) ein Gas mit 2% C_2N_2 erhält, wenn man N_2 im Lichtbogen auf Holzkohle (in Stücken oder als Staub) einwirken läßt, die viel reaktionsfähiger sein soll als graphitische Kohle. Im Jahre 1910 wurde die Frage der Cyanbildung aus den Elementen von französischen Forschern erneut untersucht, und zwar mit widersprechenden Ergebnissen. E. A. Salmon[35]) ließ den Lichtbogen in einem Quarzrohr zwischen Kohlerohrelektroden brennen, durch welche gereinigter trockener Stickstoff zu- und abgeleitet wurde; die Elektroden waren zur völligen Entfernung von Wasserstoffresten vorher im Chlorstrom und dann zur Vertreibung des Chlors im Kohlendioxydstrom erhitzt worden. Der aus dem Bogen kommende Stickstoff wurde durch verdünnte KOH geleitet und in dieser CN durch die Berlinerblaureaktion nachgewiesen. P. Sabatier[36]) dagegen, der wohl mehr Glaubwürdigkeit besitzt, bestreitet dieses Ergebnis: mit fast der gleichen Versuchsanordnung hatte er in trockenem Stickstoff niemals Cyan nachgewiesen; aber die geringste Menge Feuchtigkeit lieferte sofort HCN.

Die elegante Versuchsanordnung mit axial durchbohrten Elektroden stammt von J. Dewar[37]), der schon 1879 die Bildung von HCN im Kohlebogen bei Zufuhr feuchter Luft nachgewiesen hatte. Die ersten quantitativen Angaben über die elektrische Blausäurebildung aus den Elementen macht Wallis[38]). Er arbeitete zunächst mit der stöchiometrischen Mischung von 1 Vol. H_2 + 1 Vol. N_2, die er der Wirkung eines Kohlebogens von 15 A und 25 V unterwarf, und erhielt bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 1 l Gasgemisch in der Stunde 20% HCN, bei halb so großer Strömung 33,4%; eine weitere Verringerung der Strömungsgeschwindigkeit bewirkte keine nennenswerte Erhöhung der HCN-Konzentration. Bei Verstärkung des Bogens auf 21 A und 30 V erhielt er mit 1 l Gas pro Stunde 32,8% HCN, mit 1/2 l Gas pro Stunde 33,6%; außerdem entstanden beträchtliche Mengen C_2H_2. Versuche mit 1 Vol. H_2 + 2 Vol. N_2 (15 A 25 V) ergaben mit 1,5 l in 1 Stunde 21,5% HCN, mit 3/4 l pro Stunde 33,2% HCN; dabei entstanden wesentlich geringere Mengen C_2H_2.

Die verhältnismäßig hohen Umsetzungsgrade ließen eine praktische Verwertung erhoffen, die insbesondere von der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron im Verein mit Dieffenbach und Moldenhauer in Bearbeitung genommen wurde. Im D.R.P. 228539 ist ihr Lichtbogenofen zur Ausführung von Gasreaktionen, insbesondere zur Darstellung von Cyanwasserstoff beschrieben. Charakteristisch für diesen ist die Verwendung einer Schüttung stückiger Kohle und Koks als untere Elektrode, die gegenüber geformter Kohle den Vorzug der Billigkeit hat und, besonders wenn sie zur Anode gemacht wird, besser reagieren soll. Das Reaktionsgemisch streicht zuerst durch diese erhitzte Kohlenschicht, wärmt sich dort vor und tritt nun erst in den eigentlichen Lichtbogen, wo die Reaktion vor sich geht. Die obere geformte Elektrode ist röhrenförmig und dient zur Ableitung der Reaktionsgase. In einem Zusatzpatent (D.R.P. 255073) wird die aus brikettierten Kohlenstücken bestehende untere Elektrodensäule dem Abbrand entsprechend nachgeschoben, so daß die Beherrschung der Ofenbelastung ohne energieverschwendende Vorschaltwiderstände erst möglich wurde. Eine Abart des Verfahrens besteht darin (D.R.P. 229057), daß man den dabei erforderlichen Kohlenstoff ganz oder teilweise mit dem Stickstoff und Wasserstoff in feinverteilter, fester Form in den elektrischen Lichtbogen einführt. Nach dem D.R.P. 260599 derselben Erfinder wird bei Verwendung von 65 bis 75% N_2 und 25 bis 35% H_2 gegenüber einem Gemisch von gleichen Raumteilen beider Gase eine Ausbeutesteigerung von 20% erzielt, und um das Verhältnis $N_2 : H_2 = 70 : 30$ zu wahren, wird etwas mehr N_2 zugesetzt, da die Kohle bzw. der Koks stets Wasserstoff enthält. Das Konsortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H. in Nürnberg[39]) erhielt ein Patent

auf ein Verfahren zur Herstellung cyan- bzw. cyanwasserstoffhaltiger Gase aus H_2, N_2 und Kohle im Lichtbogen, bei dem durch Einführung von Dämpfen von Metallen oder Metallverbindungen in die Flammenzone eine lange und stabile Entladung erzeugt wird. Die Einführung der Dämpfe geschieht durch Einblasen von Metallpulvern oder aber, indem man eine oder beide Elektroden in geschmolzenem Zustande erhält. Dieses Verfahren wurde im Zusatzpatent dahin erweitert, daß man in den Lichtbogen die Dämpfe solcher Metalle oder Metallverbindungen (z. B. Kupfer, Eisen und deren Salze) einführt, die gleichzeitig die Reaktion katalytisch günstig beeinflussen. Als Beispiel ist angeführt, daß man ohne Anwendung eines solchen Salzes 18 g NaCN pro kWh erhielt, bei Anwendung von Kupferchlorür sei die Ausbeute pro kWh auf etwa 30 g NaCN angestiegen.

Noch zahlreicher als die Versuche der Cyanwasserstoffsynthese aus den Elementen sind diejenigen, welche die Bildung der Blausäure aus Stickstoff und Kohlenwasserstoffen zum Gegenstand haben. Die ersten typischen Versuche in dieser Richtung beschreibt Berthelot [40]. Er veröffentlichte sie unter der Überschrift: „Über die Vereinigung des Stickstoffs im freien Zustande mit Acetylen und die direkte Synthese der Cyanwasserstoffsäure". Berthelot sagte: „Wenn man durch das Gemisch der beiden Gase N_2 und C_2H_2 mittels eines Ruhmkorffschen Apparates eine Reihe elektrischer Funken hindurchschlagen läßt, so nehmen die Gase alsbald den charakteristischen Geruch der Cyanwasserstoffsäure an." Er führt nun weiter aus, daß das Auftreten von HCN begleitet ist von der Bildung von H_2 und C, infolge der stattfindenden Zersetzung des C_2H_2. „Diese Komplikation (Ausscheidung von Kohle) kann in der Art vermieden werden, daß man dem Gemisch von vornherein ein angemessenes Volum H_2, z. B. das Zehnfache von dem des C_2H_2 zusetzt." Berthelot experimentierte mit einem Gemisch von 10 Vol.-% C_2H_2, 14,5 Vol.-% N_2 und 75,5 Vol.-% H_2 und fand nach $1^1/_2$ stündigem Durchschlagen elektrischer Funken 10 mg HCN ohne Abscheidung von Kohle. Er entfernte die sich bildende HCN auf geeignete Weise (konz. KOH) und fand, daß sich die angewandte Menge C_2H_2 bis zu $^5/_6$ in HCN umwandelte. Das übrige C_2H_2 soll sich durch die unvermeidliche Einwirkung von H_2O-Dampf in CO und CO_2 nachweislich umgesetzt haben. Umgekehrt hat sich bei einem Überschuß von C_2H_2 mehr als die Hälfte des Volumens N_2 zu HCN umgewandelt. Gruszkiewicz [41]) hat später die Versuche von Berthelot in derselben Anordnung (abgesperrtes Gasvolum) wiederholt, da er es für unwahrscheinlich hielt, daß sich bei dieser Zusammensetzung keine Kohle abscheiden sollte. Tatsächlich fand er reichliche Rußbildung, die erst bei einer Konzentration des C_2H_2 von 5 Vol.-% aufhörte (also 5% C_2H_2, 5% N_2, 90% H_2).

Perkin [42]) leitete N_2 durch Benzol, ließ durch den mit Benzoldampf vermengten Stickstoff Funken schlagen und fand Blausäure. Dagegen blieb die Blausäurebildung aus, wenn er den Stickstoff mit Ätherdampf sättigte.

Hoyermann [43]) versuchte als erster die Berthelotsche Blausäuresynthese technisch zu verwerten. Auf Grund der Angaben bei Moissan („Der elektrische Ofen"), daß sich im elektrischen Ofen HCN-Geruch wahrnehmen ließ (entstanden infolge H_2O- und H_2-Gehalt der Kohleelektroden und dem im Ofen enthaltenen N_2), suchte er ein rationelles Verfahren zur Blausäuregewinnung auszuarbeiten. Die Ausbeuten bei Anwendung des Moissanschen elektrischen Ofens waren gleich Null; es fand bei der hohen Temperatur des Ofens nur eine Zersetzung des C_2H_2 unter Kohleabscheidung statt. Hoyermann höhlte nach Dewars Beispiel (s. o.) die Elektroden aus und führte das Gasgemisch durch die Bohrung der Elektroden dem Lichtbogen zu. Ein zunächst angewandtes Gemisch von NH_3 und C_2H_2 ergab sofort HCN. Versuche mit C_2H_2 und N_2 (aus KNO_2 dargestellt) ergaben nun ebenfalls HCN. Als günstigstes Mischungsverhältnis des C_2H_2 zum N_2 ergab sich 1 : 2. Bei Anwendung noch größerer Mengen C_2H_2 (also z. B. im molekularen Verhältnis) zersetzte sich das Gemisch schon vor dem Lichtbogen in der Elektrode unter Abscheidung von Kohle, die die Elektroden sehr bald verstopfte. Die Blausäure wurde als KCN titrimetrisch mit $AgNO_3$ nach Liebig bestimmt. Die Stoffausbeute betrug 60 bis 70% des angewandten C_2H_2. Außerdem entstanden noch höhere Kohlenwasserstoffe. Vergleichende Versuche mit C_6H_6 ergaben ebenfalls reichliche Mengen HCN. Hoyermann hat jedenfalls auch bei seinen günstigen Resultaten, obwohl er es nicht erwähnt, reichlich Kohleabscheidung erhalten, was vielleicht bei der Anwendung von Kohleelektroden und geringer Gasströmung nicht so sehr auffiel. Angaben über Energieausbeuten fehlen ganz, so daß das Ergebnis noch keinen Schluß auf praktische Brauchbarkeit des Verfahrens ziehen läßt.

Gruszkiewicz [44]) versprach sich technischen Erfolg von der elektrischen Behandlung von CO-H_2-N_2-Gemischen, die, als Halbwassergas billig zu beschaffen, nach der Gleichung $2\,CO + 3\,H_2 + N_2 = 2\,HCN + 2\,H_2O$ reagieren sollten, doch sind seine Versuche nur in kleinstem Maßstabe ausgeführt und die Ausbeuten minimal. Ein entsprechend stöchiometrisches Gemisch 33% CO, 50% H_2, 17% N_2, im abgesperrten Raum gefunkt, lieferte indes keine nachweisbare Spur Blausäure. Diese entstand erst in CO-reicheren Gemischen und erreichte ihr Maximum bei etwa 50 bis 54% CO (im langsam strömenden Gas wurden etwa 4‰ HCN gefunden).

In seiner Arbeit über pyrogene Reaktionen in der Hochspannungsflamme widmet A. Geitz [45]) ein Kapitel der „Synthese von Cyanwasserstoffsäure". Er stellte zunächst in kurzen qualitativen



und quantitativen Versuchen, bei denen der Bogen zwischen Silicium- oder Graphitelektroden in einem Glaskolben brannte, die Bildung der Blausäure bei verschiedenen Gasgemischen fest; so bei $C_2H_2 + NH_3$, $C_2H_4 + NH_3$, $^1/_3$ Vol. $C_2H_2 + ^2/_3$ Vol. Stickstoff-Wasserstoffgemisch (1 : 3), Leuchtgas $+ N_2$, Benzol $+ H_2 + N_2$, Ligroin $+ H_2 + N_2$.

Natürlich entstand hierbei viel Ruß, und bald waren die Elektroden durch Kohlebäume kurzgeschlossen. Die Hauptversuche wurden mit den folgenden Gaszusammensetzungen durchgeführt, wobei in Abständen von 10 Minuten jeweils 100 ccm Gas über Quecksilber abgesaugt und frisches Gas derselben Zusammensetzung nachgedrückt wurde. Der Wechselstrom, im Primärkreis gemessen, betrug hierbei durchschnittlich 15 A 10 V.

1. 10% C_2H_2, 90% N_2: starke Kohleabscheidung; im Mittel 6 Vol.-% HCN.

2. 7,8% C_2H_2, 92,2% N_2: Ergebnis wie bei 1.

3. 9,2% C_2H_2, 77,4% H_2, 13,4% N_2: geringere Rußbildung. Die Ausbeute, etwa 9,8 Vol.-% HCN, variierte nicht mit den Stromverhältnissen und Entfernungen der Elektroden.

4. 8,2% C_2H_2, 56,6% N_2, 35,2% H_2: ebenfalls Kohleabscheidung und im Mittel 9,7 Vol.-% HCN.

Mit diesen 4 Versuchsreihen ist aber die Frage der Rußvermeidung so wenig gelöst wie das Problem der maximalen Blausäurebildung. In obigen Versuchen (ohne kontinuierliche Strömung!) ist eine Stoffausbeute von 40 bis 50% des angewandten Acetylens festgestellt. Versuche mit Methan von ziemlich beliebig gewählten Konzentrationen hatten folgende Ergebnisse:

1. 50% CH_4, 50% N_2: starke Rußbildung; 11,82 Vol.-% HCN.

2. 18,7% CH_4, 64,2% H_2, 17,1% N_2: geringe Rußbildung; 8,3 Vol.-% HCN.

3. 8,5% CH_4, 70% H_2, 21,5% N_2: keine Kohle; 6 Vol.-% HCN. Die sprunghaft geänderten Zusammensetzungen lassen auch hier keine bestimmten Schlüsse ziehen. Ein Mischgas von der Zusammensetzung: 19,9% H_2, 25,2% CO, 54,8% N_2 gab nur Spuren von Blausäure (im Gegensatz zu dem Ergebnis der Funkenversuche von Gruszkiewicz s. o.).

Die Methanversuche von Geitz haben Muthmann und Schaidhauf[46]) fortgesetzt und zwar mit nichtrußenden Gemengen; ein Gleichgewicht von der Form: $N_2 + 2\,CH_4 = 2\,HCN + 3\,H_2$ konnten sie nicht feststellen. Die Farbenänderung der Bogenflamme im Verlaufe der Reaktion (blaugrün → purpurrot) ergibt einen effektvollen Vorlesungsversuch.

In Form von Patentschriften ist mehrfach die Verwendung von Kohlenwasserstoffen zur Bildung von Blausäure im Lichtbogen bekannt geworden, ohne daß jedoch bestimmte quantitative Angaben hierbei gemacht sind. So verwendete Huntington[47]) ein Gemisch von annähernd gleichen Mengen Acetylen und Stickstoff und erweiterte sein Patent später dahin[48]), daß bei Anwendung von NO statt Stickstoff das Verfahren gleichzeitig den Betrieb einer Gasmaschine gestattet. O'Neill[49]) ging aus von Petroleum oder Steinkohlengas und Luft. Gow[50]) ließ ein Gemisch von 50% Naturgas (95%iges Methan) und 50% Luft (bzw. Stickstoff) an einem Kohlebogen vorbeiströmen und erhielt, wenn die Temperatur nicht zu hoch war, 5% Blausäure. Lipinski[51]) arbeitete mit einem Gemisch von Stickstoff und Ölgas und schreckte die den Bogen verlassenden Gase durch eingeblasenes, kaltes Gas direkt hinter der Stelle höchster Erhitzung ab. Nach der Blausäureabsorption sollen die Gase im Kreisprozeß von neuem dem Bogen zugeleitet werden. Lipinski[52]) hat später noch eine Arbeit veröffentlicht über Bildung von Blausäure aus CH_4-N_2-H_2-Mischungen mit quantitativen Resultaten, doch erwecken diese nicht den Eindruck der Zuverlässigkeit. Er gibt an, bei einem Mengenverhältnis von 20% CH_4, 10% H_2 und 70% N_2 das Methan ohne Rußabscheidung quantitativ in Blausäure übergeführt zu haben. Da nur ein einziger Versuch Lipinskis dieses günstige Ergebnis hatte, die übrigen aber weit geringere Ausbeuten ergeben haben, so ist es zweifelhaft, ob der in Referaten und Lehrbüchern[53]) zitierte hohe Wert überhaupt reproduziert worden ist.

Beachtenswerte Resultate soll die Société d'Electrochimie[54]) erzielt haben; das in einem Kreislauf zirkulierende Gasgemisch hat die Zusammensetzung 60% Stickstoff, 32% Wasserstoff, 6% Grenzkohlenwasserstoffe $C_n H_{2n+2}$, 2% andere Gase (CO usw.) und wird nach dem Passieren des Ofens durch Zusatz von Stickstoff und Kohlenwasserstoffen wieder auf die gewünschte Zusammensetzung gebracht.

Während der Durchführung des experimentellen Teiles dieser Arbeit erschien eine Abhandlung von E. Briner und A. Baerfuß[55]): „Über die Bindung des Stickstoffs als Blausäure mit Hilfe des elektrischen Lichtbogens". Bei diesen Untersuchungen, die unter Anwendung eines kurzen, stetig brennenden Hochspannungsbogens größtenteils bei stark vermindertem Druck ausgeführt wurden, verwendeten die beiden Forscher Gemische von Methan, Stickstoff und Wasserstoff und bestimmten neben der Blausäure auch die entstandene Ammoniakmenge, indem sie die Abgase durch mehrere angeschaltete Gefäße mit titrierter Säure und mit Silbernitratlösung leiteten. Die Ammoniakbildung war sehr gering. Rußabscheidung fand nicht statt. Einige Versuchsergebnisse mögen hier Platz finden.

Strömung: 8 bis 10 l pro Stunde; Stromstärke: 0,020 A; mit Platinelektroden im Abstand von 7 mm.

Daraus folgern Briner und Baerfuß, daß Verminderung des Drucks sowie Anwendung eines Überschusses an Stickstoff die Blausäureausbeute verbessert (vgl. Vers. 1 mit 5). Sie halten es aber

Nummer	Zusammensetzung des Gases	Bogenspannung in Volt	Druck in mm Hg	Ausbeute in g pro kWh an HCN	NH$_3$	HCN-Konzentration in Vol.-%
1	12 CH_4 + 23 N_2 + 65 H_2	1020	635	0,46	0,14	0,08
2	11 CH_4 + 54 N_2 + 25 H_2	1030	600	2,15	0,01	0,38
3	1 CH_4 + 1 N_2	450	100	3,88	0,44	0,30
4	1 CH_4 + 3,5 N_4	500	100	5,12	0,52	0,44
5	1 CH_4 + 5 N_2	505	100	7,39	0,48	0,75
6	12 CH_4 + 23 N_2 + 65 H_2	420	100	1,75	0,44	0,12

trotz ihrer zum Teil recht ermutigenden Ausbeuten für unwahrscheinlich, daß die Elektrosynthese der HCN den rein chemischen Methoden, wie sie besonders in Amerika eingeführt sind, den Rang ablaufen könnte.

IV. Arbeitsplan.

Wie aus der vorliegenden Literatur zu ersehen ist, sind wirklich systematische Versuche über die Blausäurebildung im Lichtbogen aus Stickstoff und Kohlenwasserstoffen noch nicht angestellt bzw. nicht veröffentlicht worden. Es lassen sich aber nur bei schrittweiser Änderung der Gaszusammensetzung in einer großen Reihe von Versuchen sichere Anhaltspunkte gewinnen über die Lage des Ausbeuteoptimums in bezug auf die Ausgangsstoffe sowie auf die verbrauchte elektrische Energie. In dieser Hinsicht eine zuverlässige Grundlage zu schaffen, war das Ziel vorliegender Arbeit. Unter den in Frage kommenden Kohlenwasserstoffen nimmt das Acetylen wohl den ersten Platz ein, da es, wie im ersten Teil unserer Arbeit gezeigt wird, bei Ausschaltung des thermischen Zerfalls (durch Anwendung eines großen Stickstoffüberschusses und vergleichsweise niedrig temperierter Hochspannungsentladung) in nahezu quantitativer Ausbeute mit dem elektrisch aktivierten Stickstoff Blausäure bildet. Die Technik ist schon jetzt auf die Fabrikation gewaltiger Mengen Calciumcarbid eingerichtet, die zum Teil (seit der scharfen Konkurrenz der direkten Ammoniaksynthese mit der Kalkstickstofferzeugung) über den augenblicklichen Bedarf hinausgehen. Neben den sehr wichtigen modernen Industrien der Weiterverarbeitung des Acetylens zu Chlorderivaten (Wasch- und Extraktionsmitteln), zu Alkohol, Aldehyd, Essigsäure und verwandten Stoffen kann seine Umsetzung mit Stickstoff zu Blausäure technisch in Betracht kommen. Aber auch Äthylen, das man durch Hydrierung des Acetylens erhalten kann, und Methan, das an verschiedenen Orten (in Siebenbürgen z. B. fast chemisch rein) als Erdgas (Naturgas) dem Boden entströmt, auch durch katalytische Umsetzung wasserstoff- und kohlenoxydhaltiger Industriegase gewonnen wird, ja neuerdings massenhaft bei der Abwasserreinigung anfällt, können als Ausgangsstoffe für die elektrische Blausäuresynthese unter Verwertung des Luftstickstoffs dienen.

Im ersten Teil der Arbeit wird versucht, die Glimmbogenbehandlung von Stickstoff-Acetylen-Gemischen unter solchen Bedingungen durchzuführen, daß nur Stickstoff elektrisch angegriffen und aktiviert wird, während das Acetylen gewissermaßen nur den Akzeptor für den aktiven Stickstoff bildet. Es war also von vornherein ein großer Stickstoffüberschuß anzuwenden. Um einen thermischen Zerfall des Acetylens (Rußbildung) nach Möglichkeit zu vermeiden, durfte die Temperatur der Entladungsbahn nicht übermäßig ansteigen; bei nicht zu kleinen Gefäßdimensionen und vergleichsweise langsamer Gasströmung gelingt aber die Kühlung nur unter vermindertem Druck. Die hierfür benutzte Apparatur entspricht im wesentlichen der zuerst von Haber und Koenig (beim Studium der elektrischen Stickoxyd-Bildung) gewählten Arbeitsweise[56]; die besondere Form des kühlbaren Entladungsgefäßes hat schon bei Arbeiten von Koenig und Elöd über elektrische Aktivierung von Gasen im Glimmbogen[57]) gute Dienste geleistet.

Nachdem diese Versuche ergeben hatten, daß in der Tat mit Hilfe des gekühlten Bogens eine fast quantitative Umsetzung des Acetylens zu Blausäure durchführbar ist, sollten systematische Versuche bei Atmosphärendruck mit magnetisch verblasenem (rotierendem) Hochspannungsbogen, der auch als relativ kühl anzusehen ist, die Abhängigkeit von Stoff- und Energieausbeute der Blausäurebildung von der Gaszusammensetzung und Strömungsgeschwindigkeit ermitteln. Diese Versuche, mit Gemischen von Stickstoff und Acetylen (ohne oder mit Wasserstoffzusatz), Äthylen und Methan, alle unter den gleichen, schrittweise geänderten Arbeitsbedingungen ausgeführt, ergeben deutliche Ausbeutemaxima und lassen so die Grenzen erkennen, innerhalb welcher die genannten Kohlenwasserstoffe zur direkten Erzeugung von Blausäure aus Luftstickstoff praktisch Verwendung finden können.

V. Versuche bei Minderdruck mit gekühltem Lichtbogen.

a) Versuchsanordnung. Die elektrische Schaltung ist aus Fig. 2 ersichtlich. Es bezeichnen: *a* den Anschluß an eine Phase des städtischen Drehstromnetzes (120 Volt, 50 Per.); *b* einen Schniewindtschen Kurbelrheostaten; I einen sog. Regulierwandler (S. u. H.) zur Einstellung der Zündspannung; II einen Hochspannungstransformator (S. u. H.) mit Ölfüllung, Übersetzungsverhältnis 120:20000, Höchstbelastung 2 kVA; *c*, *d*, *e* die Meßinstrumente (Ampere-, Watt- und Voltmeter) für Niederspannung; *g* ein elektrostatisches Thomson-Voltmeter (S. u. H.) und *h* ein Hitzdrahtamperemeter (H. u. Br.) für den durch den Glimmbogen *B* fließenden hochgespannten Strom. Ein Pol des Transformators II lag an Erde.

Einzelheiten der Einrichtung für intensive Lichtbogenkühlung gibt Fig. 3. Das Gefäß, in dem der Bogen brennt, ist aus klarem Quarzglas von Heraeus angefertigt. Der hufeisenförmige Mittel-



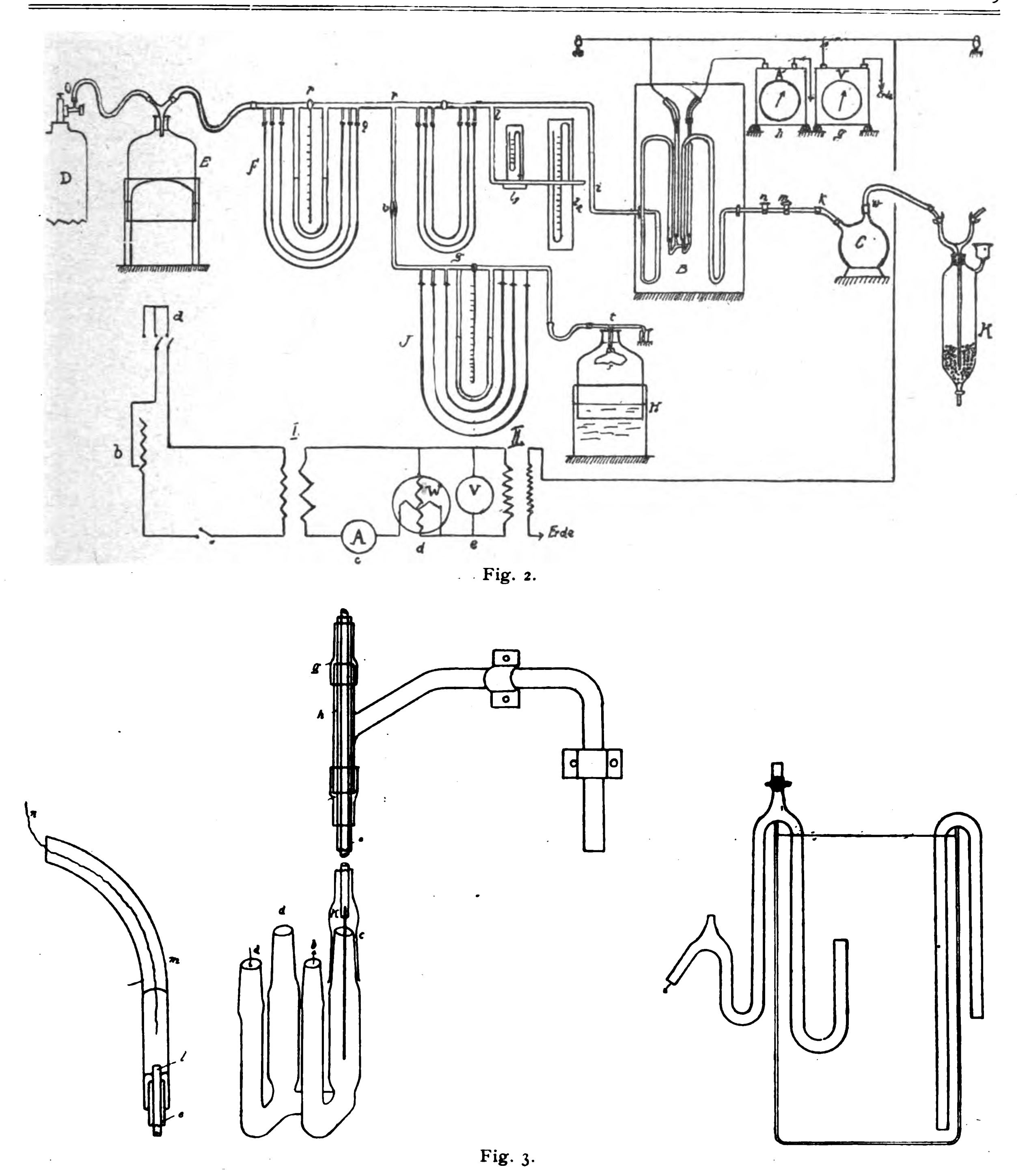


Fig. 2.

Fig. 3.

teil (5 mm weit) trägt 4 Rohransätze, die durch Schliffe (Abdichtung mit Picein) mit langen Glasröhren verbunden sind, deren mittlere die Elektroden tragen, während die äußeren, zwecks besserer Federung viermal rechtwinklig gebogen, der Gaszu- und -ableitung dienen (siehe Fig. 2). Durch Eintauchen des Quarzrohres in einen Becher mit Wasserzulauf und selbsttätigem Abflußheber (Fig. 3, rechts) ist eine vorzügliche Bogenkühlung gewährleistet. Die Elektroden bestehen aus 25 cm langen, 3 mm starken Eisenstäben, in deren Enden dünne (2 mm ϕ) Wolframstifte (von der Auergesellschaft, Berlin) festgeklemmt sind; ihre Abnutzung ist in sauerstofffreien Gasen minimal. Die federnde Befestigung der die Elektroden tragenden Glasröhren am Holzstativ des Apparates ist aus Fig. 3, oben zu ersehen, der Anschluß der Elektroden an die Hochspannungsleitung aus Fig. 3, links; ein Quecksilbertropfen im übergestülpten gebogenen Glasschutzrohr *m* verbindet den Zuleitungsdraht *n* mit dem aus dem Rohr *e* etwas vorragenden Elektrodenende *l*. Fig. 2 gibt eine Skizze der Gesamt-

apparatur. Stahlflasche *D* enthält komprimierten Stickstoff (sehr reines Produkt aus dem Ammoniakwerk Oppau der B.A.S.F.); die Entnahme ist mit Hilfe des Le Rossignolschen Nadelventils *o* und des Quecksilber-Puffergasometers *E* sehr gut konstant zu halten. Gasometer *H* mit Wasser als Sperrflüssigkeit dient gleichzeitig als Acetylenentwickler und -behälter; in der durch Gegengewicht ausbalancierten Glocke hängt ein leinenes Säckchen mit Kalziumkarbidstückchen. Auch wenn dieses nicht in das Wasser taucht, findet eine langsame Entwicklung von Acetylen statt; bei Nichtgebrauch des Apparates entweicht der Gasüberschuß durch eine kleine als Sicherheitsventil angeschlossene Waschflasche. Die Zufuhr beider Gase wird durch Strömungsmanometer *F* und *J* gemessen, deren verschieden weite Kapillaren mehrere Meßbereiche ergeben. Bei *r* mischt sich das Acetylen dem Stickstoff bei, dann passiert das Gasgemisch ein System von Drosselkapillaren *g*, hinter denen der Druck an Manometer l_1 (für niedrige Drucke) oder l_2 (für höhere Drucke) gemessen wird, durchströmt das Entladungsgefäß *B* und wird nach nochmaliger Drosselung durch die Hähne *n* und *m* bei *k* von der Gaedeschen Ölkapselpumpe *C* angesaugt, welche es bei *w* unter Atmosphärendruck wieder ausstößt. In einem anschließenden, mit Kalilauge beschickten Absorber *K* wird die in *B* entstandene Blausäure quantitativ zurückgehalten. Gegen diese Arbeitsweise kann der berechtigte Einwand erhoben werden, daß ein Teil der Blausäure schon in dem Öl der Pumpe zurückgehalten wird, wodurch die Analysen zu niedrig ausfallen müssen. Dies trifft in der Tat für den Beginn einer Versuchsreihe zu; die ersten Werte sind immer zu niedrig. Indessen tritt bald Sättigungsgleichgewicht ein und bei längerer Versuchsdauer erhält man gut übereinstimmende Analysen, wie aus den folgenden Tabellen zu ersehen ist. Zur Kontrolle wurde das abgeblasene Gas durch eine Gasuhr gemessen; die Menge mußte der durch die Strömungsmanometer angezeigten gleich sein; andernfalls war auf eine Undichtigkeit des Apparates oder der Pumpe zu schließen, und der Versuch wurde verworfen.

b) Analyse und Vorversuche. Von den verschiedenen Methoden der quantitativen Cyanidbestimmung hat sich in unserem Falle, wo das Gas außer Blausäure noch unverändertes Acetylen sowie Zersetzungsprodukte desselben enthalten konnte, am besten die Liebigsche Methode bewährt, bei der die alkalische Cyanidlösung mit Silbernitrat titriert wird. Die sichere Erkennung des Titrationsendpunkes am ersten Auftreten einer Trübung durch ausgeschiedenes AgCN gelingt nur bei Dunkelfeldbeleuchtung; das Titriergefäß wurde deshalb im halbdunklen Zimmer auf die kreisrunde Öffnung eines mit schwarzem Papier ausgekleideten Kästchens gestellt, in dem sich eine Glühlampe befand; so war die durch einen überschüssigen Tropfen $^n/_{20}$ $AgNO_3$ hervorgerufene Trübung scharf zu erkennen. Der genaue Titer der benutzten Silbernitratlösung war 0,04775 n, 1 ccm entsprach also 2,48 mg CN′. Das mit Glasperlen etwa zur Hälfte gefüllte Absorptionsgefäß *K* wurde mit 15 bis 20 ccm Kalilauge (1 : 3) beschickt und vor jeder Analyse sorgfältig ausgespült. Vor Beginn der Versuchsreihen hatte man sich zu vergewissern, daß weder die Absorptionsflüssigkeit selbst noch die Gase vor der elektrischen Behandlung Blausäure enthielten, und daß die Lichtbogenbehandlung des für rein angesehenen Stickstoffs ohne Acetylenzusatz keine erkennbare Menge HCN lieferte. Bei allen diesen Proben fiel die Berlinerblaureaktion negativ aus; dagegen erhielt man einen starken blauen Niederschlag, wenn dem Stickstoff vor Eintritt in den Bogen $1^1/_2{}^0/_0$ Acetylen beigemischt war, und zwar schon bei einer Versuchsdauer von wenigen Minuten.

Für die quantitativen Bestimmungen wurde meist eine Versuchsdauer von 30 Minuten eingehalten. Die Ergebnisse waren zunächst sehr schwankend, die Stoffausbeuten (prozentische Umsetzungsgrade des Acetylens zu HCN) lagen zwischen 20 und $45^0/_0$, sie waren um so größer, je länger der Versuch gedauert hatte (Sättigungsgleichgewicht in der Pumpe). Mit $1{,}6^0/_0$ Acetylenzusatz im Stickstoff brannte der Bogen rußfrei, mit $2{,}5^0/_0$ nicht mehr, das Quarzrohr wurde innen bald geschwärzt. (Diese Kohle ließ sich leicht wegbrennen, indem kurze Zeit Luft durch den Bogen geleitet wurde.) Daß der Absorber *K* alle Blausäure aus dem Gase zurückhielt, folgt aus dem negativen Ausfall der Berlinerblaureaktion an dem Inhalt eines angeschlossenen zweiten Absorptionsgefäßes.

c) Ergebnisse durchgehender Versuchsreihen. Um den schon erwähnten Fehler intermittierender Versuche zu vermeiden, wurden nunmehr Bestimmungen bei stationärem Betrieb ausgeführt. Die Pumpe setzte zwar dieser Arbeitsweise bald eine Grenze, indem sie oft schon nach 2 Stunden unregelmäßig lief; immerhin stimmten die Ergebnisse jetzt gut genug miteinander überein, daß man sie der Größenordnung nach als richtig ansehen konnte. Die meisten Versuche sind mit $1{,}6^0/_0$ Acetylen ausgeführt, nur wenige mit höheren Acetylengehalten.

Erläuterungen zu den Tabellen.

Zu Tab. 1 u. 2. Die beiden Versuchsreihen zeigen deutlich eine Zunahme der Ausbeute, die sich einem Grenzwert nähert, der der quantitativen Umsetzung entspricht. Die Ausbeute scheint dann konstant zu werden, wenn das Öl der Pumpe eine dem Partialdruck der Blausäure entsprechende Menge Blausäure gelöst hat. Versuch 1, f war Nullversuch ohne Bogen.

Zu Tab. 3. Eine Versuchsreihe mit 2,5 Vol.-$^0/_0$ Acetylen und größerer Strömungsgeschwindigkeit

Tabelle 1.

1,6 Vol.-% C_2H_2; Gasdruck: 50 mm Hg; Strömungsgeschwindigkeit: 3 lit N_2, $^1/_{20}$ lit C_2H_2.

Nr.	Zeit	Ablesung an dem elektrischen Meßinstrument: Niederspannung A	Niederspannung V	Niederspannung W	Hochspannung A	Hochspannung V	HCN-Bestimmung: verbrauchte ccm $^n/_{20}AgNO_3$	HCN-Bestimmung: entsprechen g CN'	g CN' berechnet für quant. Umsatz des C_2H_2	Ausbeute an HCN in % des C_2H_2
a	10^{7}—10^{22}	6,2	11,5	60	0,037	1100	3,2	0,0079	0,0272	29,0 %
b	10^{28}—10^{43}	6,0	12,0	70	„	„	6,3	0,0156	„	57,4 %
c	10^{49}—11^{04}	„	13,0	80	0,035	1200	8,2	0,0203	„	74,7 %
d	11^{9}—11^{24}	„	„	„	„	„	8,8	0,0218	„	80,2 %
e	11^{29}—11^{44}	„	12,5	„	0,038	„	9,0	0,0223	„	82,0 %
f	11^{50}—12^{5}	—	—	—	—	—	2,1	0,0052	„	—

Tabelle 2.

1,6 Vol.-% C_2H_2; Gasdruck: 50 mm Hg; Strömungsgeschwindigkeit: 3 lit N_2, $^1/_{20}$ lit C_2H_2.

a	3^{32}—3^{47}	6,0	11,5	80	0,035	1200	6,1	0,0149	0,0272	54,8 %
b	3^{50}—4^{5}	„	„	„	„	„	8,5	0,0211	„	77,6 %
c	4^{9}—4^{24}	„	„	„	„	„	10,2	0,0253	„	93,0 %
d	4^{29}—4^{44}	„	„	„	„	„	10,6	0,0263	„	96,8 %

Energieausbeute für 90%: 1,25 g CN' pro kWh.

Tabelle 3.

2,5 Vol.-% C_2H_2; Gasdruck: 50 mm Hg; Strömungsgeschwindigkeit: 10 lit N_2, $^1/_4$ lit C_2H_2.

a	9^{55}—10^{5}	6,0	12,0	80	0,037	1100	12,1	0,0300	0,1068	28,0 %
b	10^{10}—10^{15}	„	13,0	„	„	1200	8,6	0,0426	„	40,0 %
c	10^{20}—10^{30}	„	13,5	„	„	1400	16,7	0,0414	„	39,0 %
d	10^{36}—10^{46}	„	12,5	„	„	„	14,4	0,0357	„	34,0 %
e	10^{51}—11^{1}	„	„	„	„	„	8,1	0,0200	„	18,0 %

Energieausbeute für 38%: 3,0 g CN' pro kWh.

Tabelle 4.

1,6 Vol.-% C_2H_2; Gasdruck: 50 mm Hg; Strömungsgeschwindigkeit: 3 lit N_2, $^1/_{20}$ lit C_2H_2.

a	3^{18}—3^{25}	6,0	12,0	80	0,036	1200	6,6	0,0163	0,0272	60,4 %
b	3^{30}—3^{45}	„	„	„	„	„	10,0	0,0248	„	91,2 %
c	3^{54}—4^{9}	„	12,5	„	0,038	„	10,6	0,0263	„	96,8 %
d	4^{13}—4^{28}	„	12,0	„	„	„	11,0	0,0272	„	100,0 %
e	4^{34}—4^{49}	„	„	„	„	„	9,5	0,0236	„	86,8 %
f	4^{54}—5^{9}	—	—	—	—	—	3,2	0,0079	„	—

Energieausbeute für 90%: 1,25 g CN' pro kWh.

Tabelle 5.

1,6 Vol.-% C_2H_2; Gasdruck: 110 mm Hg; Strömungsgeschwindigkeit: 3 lit N_2, $^1/_{20}$ lit C_2H_2.

a	9^{52}—9^{58}	5,5	17,5	90	0,040	2400	6,6	0,0163	0,0272	60,4 %
b	10^{4}—10^{19}	„	18,0	„	0,035	2300	10,7	0,0265	„	97,8 %
c	10^{24}—10^{39}	„	„	„	„	„	10,6	0,0263	„	96,8 %
d	10^{44}—10^{59}	„	„	„	„	„	10,2	0,0253	„	93,0 %
e	11^{5}—11^{20}	—	—	—	—	—	3,3	0,0082	„	—

Energieausbeute für 90%: 1,25 g CN' pro kWh.

Tabelle 6.

1,7 Vol.-% C_2H_2; Gasdruck: 250 mm Hg; Strömungsgeschwindigkeit: 2,5 lit N_2, $^1/_{23}$ lit C_2H_2.

a	1^{55}—2^{10}	4,7	22	90	0,03	3700	7,6	0,0189	0,0236	80,0 %
b	2^{15}—2^{30}	4,8	„	100	„	3400	9,0	0,0223	„	94,5 %
c	2^{34}—2^{49}	4,9	„	90	„	3500	9,5	0,0236	„	100,0 %
d	2^{52}—3^{07}	„	„	„	„	„	9,8	0,0243	„	100,3 %
e	3^{13}—3^{28}	—	—	—	—	—	2,8	0,0069	„	—

Energieausbeute für 94%: 1,0 g CN' pro kWh.

Tabelle 7.

1,8 Vol.-% C_2H_2; Gasdruck: 385 mm Hg; Strömungsgeschwindigkeit: 2,4 lit N_2, $^1/_{23}$ lit C_2H_2.

a	9^{50}—10^{05}	7,0	33	190	0,14	4800	4,0	0,0099	0,0236	—
b	10^{09}—10^{19}	6,8	36	„	0,16	5400	4,8	0,0179	„	75,8 %
c	10^{23}—10^{38}	6,7	37	„	„	5600	5,3	0,0198	„	83,9 %
d	10^{37}—10^{47}	„	„	„	0,15	5200	5,6	0,0209	„	88,6 %
e	10^{53}—11^{03}	„	„	„	„	„	5,5	0,0205	„	86,9 %
f	11^{09}—11^{19}	„	„	„	„	„	5,3	0,0198	„	83,9 %

Die 10-Minuten-Versuche sind von der drittletzten Spalte ab auf 15 Minuten umgerechnet.
Energieausbeute für 92%: 0,44 g CN' pro kWh.

Tabelle 8.

2,2 Vol.-% C_2H_2; Gasdruck: 50 mm Hg; Strömungsgeschwindigkeit: 3 lit N_2, $^1/_{15}$ lit C_2H_2.

Nr.	Zeit	Ablesung an dem elektrischen Meßinstrument					HCN-Bestimmung		g CN' berechnet für quant. Umsatz des C_2H_2	Ausbeute an HCN in % des C_2H_2
		Niederspannung			Hochspannung		verbrauchte ccm $^n/_{20}$ $AgNO_3$	entsprechen g CN'		
		A	V	W	A	V				
a	9^{03}—9^{18}	5,5	12,0	60	0,036	1100	4,0	0,0099	0,0362	27,5 %
b	9^{22}—9^{37}	5,6	12,5	70	"	1200	11,5	0,0285	"	78,8 %
c	9^{40}—9^{55}	"	13,0	"	"	1300	13,5	0,0335	"	92,6 %
d	10 —10^{15}	"	12,5	"	"	"	13,9	0,0345	"	95,3 %
e	10^{20}—10^{35}	"	"	"	"	"	14,0	0,0347	"	95,9 %

Tabelle 9.

1,9 Vol.-% C_2H_2; Gasdruck: 50 mm Hg; Strömungsgeschwindigkeit: 3 lit N_2, $^1/_{17}$ lit C_2H_2.

Nr.	Zeit	A	V	W	A	V	ccm	g CN'	g CN' ber.	Ausbeute
a	2^{23}—2^{48}	5,8	12	70	0,035	1200	7,8	0,0193	0,0320	60,0 %
b	2^{52}—3^{07}	5,7	"	60	"	"	11,3	0,0280	"	87,5 %
c	3^{09}—3^{24}	"	"	"	"	"	11,8	0,0292	"	91,3 %
d	3^{26}—3^{41}	"	"	"	"	"	11,5	0,0285	"	89,1 %

zeigte schon nach wenigen Minuten Kohleabscheidung. Die Versuche wurden trotzdem durchgeführt und zeigten bei b, c und d eine gewisse Konstanz der Ausbeute. Daß diese nicht quantitativ sein konnte, war ja in Anbetracht der Kohleabscheidung zu erwarten.

Zu Tab. 4. Diese Versuchsreihe ist eine Wiederholung der Versuche Tab. 1 und 2. Die Reihe entspricht vollkommen den dort erhaltenen Werten. Versuch f ist Nullversuch.

Zu Tab. 5. Verdoppelung des Gasdruckes zeigte keinen Einfluß auf die Ausbeute. Konstanz der Ausbeute auffallend gut. Versuch e Nullversuch.

Zu Tab. 6. Drucksteigerung auf 250 mm Hg bewirkte keine Änderung der Ausbeute.

Zu Tab. 7. Die bei den letzten Versuchsreihen vorgenommenen Drucksteigerungen veränderten mehr und mehr die Farbe des Lichtbogens. Der Lilagrundton ging zurück, die Leuchtkraft wurde intensiver und die Farbe näherte sich dem blendenden Weiß des Kohlelichtbogens. Dies zeigte sich insbesondere bei dieser Versuchsreihe, wo der Druck auf $^1/_2$ Atm. gesteigert war.

Zu Tab. 8. Bei derselben Strömungsgeschwindigkeit und dem ursprünglichen Druck von 50 mm Hg wurde die Acetylenzufuhr auf 2,2 Vol.-% vergrößert; es zeigte sich 40 Min. nach Beginn der Versuchsreihe schwache Kohleabscheidung (zunächst Braunfärbung der Entladungsbahn), die während der Versuchsreihe langsam zunahm. Die Ausbeute war trotzdem sehr hoch.

Zu Tab. 9. Eine Reihe mit 1,9% C_2H_2 (nach Entfernung der Kohle) zeigt keine Kohleabscheidung. Es liegt also die Grenze der C-Abscheidung bei rund 2% Acetylen.

d) Handspektroskopische Beobachtungen. Während der Versuche wurde die sichtbare Strahlung des Bogens durch ein Handspektroskop mit Wellenlängenskala (von Fuess-Steglitz) beobachtet. In reinem Stickstoff war die Bogenfarbe goldgelb mit rötlichem Stich; das Spektrum enthielt, da bei dem angewandten Gasdruck das negative Glimmlicht nicht in den mittleren Teil des Quarzrohres gelangte, nur die beiden ersten positiven Deslandresschen Bandengruppen. Bei Zumischung von ganz wenig Acetylen änderte sich plötzlich die Bogenfarbe von gelbrot in lila, im Spektrum verschwanden die Stickstoffbanden völlig, und je nach Gasdruck, Acetylengehalt und Bogenstromstärke überwogen Cyan- oder Swan-Banden, diese besonders bei höherem Gasdruck und größerem Wattverbrauch des Bogens, der dann in blendend weißem Lichte erstrahlte. Bei einem Druck von 118 mm Hg wurden folgende Linien bzw. Kanten festgestellt (Wellenlänge in $\mu\mu$): 418 (Cy), 425 (Cy), 435 (Sw.), 455 (Cy), 470 (Sw.), 520 (Sw.), 530 (Cy), 570 (Sw.), 630 bis 700 (rote Cy-Banden). Bei 340 mm Druck waren zu unterscheiden: 420 (Cy), 435 (Sw.), 470 (Sw.), 520 (Sw.), 570 (Sw.). Bei höheren Drucken traten die Kanten besonders scharf hervor.

e) Ergebnis der Minderdruckversuche. Die im vorstehenden beschriebenen Versuche zeigen, daß es mit Hilfe des gekühlten Hochspannungs-Glimmbogens gelingt, Acetylen ohne erhebliche Zersetzung mit Stickstoff zu Blausäure umzusetzen, wenn letzterer in großem Überschuß angewandt wird. Die Grenzkonzentration, oberhalb welcher Acetylen durch die Wirkung der Entladung teilweise unter Kohleabscheidung zersetzt wird, wurde bei etwa 2% gefunden. Ist der Acetylengehalt niedriger, so besteht die Wirkung des Bogens anscheinend nur in einer Aktivierung des Stickstoffes, dessen Molekeln (nach Strutts Auffassung freie Atome) durch direkte Anlagerung an die Acetylenmolekeln Blausäure bilden. Die Stoffausbeute (d. h. der Umsetzungsgrad des C_2H_2 zu HCN) ist bemerkenswert hoch, z. T. nach wiederholt ausgeführten Bestimmungen nahezu quantitativ.

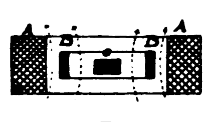
Die Energieausbeute (d. h. die auf den Leistungsverbrauch des Bogens bezogene Menge des Reaktionsproduktes) konnte bei der vergleichsweise langsamen Gasströmung (Höchstgeschwindigkeit 10 lit/st gemessen bei Atmosphärendruck) natür-

lich nicht groß sein; sie betrug bei 3 lit/st 0,5 bis 1,15 g CN'/kWh. Bei Steigerung der Gasgeschwindigkeit auf etwa das Dreifache nahm sie vergleichsweise wenig, d. h. weniger als proportional zu, doch ist das Ergebnis mit dem erstgenannten nicht direkt vergleichbar, weil bei den Versuchen mit rascher Strömung die Gaszusammensetzung ungünstig war: der Acetylengehalt der Mischung war zu hoch, es trat Rußabscheidung und damit eine Verschlechterung der Stoffausbeute ein.

Eine wesentliche Steigerung der Strömungsgeschwindigkeit zwecks Ermittelung der maximal erreichbaren Energieausbeute war bei der beschriebenen Versuchsanordnung nicht möglich. Es war also eine entsprechende Abänderung nötig. Da überdies bekanntlich trotz der hohen Energie- und Stoffausbeuten, welche das Arbeiten mit gekühlten Glimmbogenentladungen bei Minderdruck für die Stickstoffoxydation ermöglicht[58]), die Technik keinen Gebrauch davon macht, sollte, wie schon erwähnt, durch Versuche bei Atmosphärendruck mit verblasenem Hochspannungsbogen ermittelt werden, wie hoch sich Stoff- und Energieausbeuten der Blausäuresynthese aus Stickstoff und Acetylen unter Bedingungen bringen lassen, welche technisch zu verwirklichen sind. Im Verlauf dieser Versuche erwies es sich zweckmäßig, dem Gasgemisch Wasserstoff zuzufügen, um die Rußgrenze zu verschieben, und auch Vergleichsversuche mit wasserstoffreicheren Kohlenwasserstoffen (Äthylen und Methan) anzustellen.

VI. Versuche bei Atmosphärendruck mit rotierendem Lichtbogen.

a) Versuchsanordnung. Da bei Atmosphärendruck die Raumerfüllung der Lichtbogenbahn sehr gering ist, so muß man, um ein strömendes Gas möglichst gleichmäßig der Einwirkung des Bogens zu unterwerfen, diesen in starke Bewegung versetzen, ihn seitlich verblasen oder durch zyklonartige Gasströmung (Prinzip des sog. Schönherr-Ofens) zu großer Länge ausstrecken. Die seitliche Verblasung kann durch einen Gasstrom (Prinzip der Hörnerblitzableiter, technische Lichtbogenöfen von Pauling, Guye, Siebert u. a.) oder durch magnetische Kraft (oszillierende Bogenscheibe von Birkeland-Eyde, rotierender Bogen von Moscicki) bewirkt werden. Für Versuche im Laboratoriumsmaßstabe ist wohl die Anordnung mit magnetisch rotierendem Bogen zwischen konzentrischen Elektroden die bequemste[59]). Das Prinzip dieser zuerst von Petersson[60]) angegebenen Arbeitsweise ist aus Fig. 4 ohne weiteres ersichtlich. *A* ist eine Drahtspule, die synchron mit dem zwischen den konzentrisch angeordneten Elektroden *B* und *C* übergehenden Bogen von Strom durchflossen wird. Der radial die Elektroden verbindende Bogen erfährt im axial gerichteten magnetischen Feld der Spule einen tangentialen Antrieb, der auch bei Umkehrung der Stromrichtung (die ja im Bogen und in der Spule gleichzeitig erfolgt) seine Richtung beibehält; der Bogen wird also in Rotation versetzt, und seine Umlaufgeschwindigkeit wächst sowohl mit der Stromstärke in der Spule als auch mit der im Bogen. Da aber der von den einzelnen Bogenteilen zurückzulegende Weg verschieden groß ist, zeigt sich bei größeren Drehzahlen ein Voreilen des Bogens an der Innenelektrode, so daß er die Form einer mehr oder weniger langgezogenen Spirale erhält. Bei rascher Rotation sieht das Auge nur eine gleichmäßig leuchtende Scheibe. Moscicki[61]) hat diese Arbeitsweise großtechnisch angewandt; bei Chippis im Kanton Wallis ist eine Anlage von 30000 PS in Betrieb, bei welcher die Einzelofenleistung 1000 kW beträgt. Die damit erzielte Ausbeute an Luftsalpetersäure soll der der norwegischen Werke (deren Birkeland-Eyde-Oefen bis 4000 kW Einzelleistung gebaut worden sind) nur wenig nachstehen. Schon Brion[62]) kam mit seinem Laboratoriumsofen den technisch erreichten Ausbeuten ziemlich nahe, und dies läßt den Schluß zu, daß auch bei dem hier behandelten Problem die in vergleichsweise sehr kleinem Maßstabe mit dem rotierenden Bogen gewonnenen Ergebnisse ein ungefähres Bild von dem geben, was der Großbetrieb liefern kann.



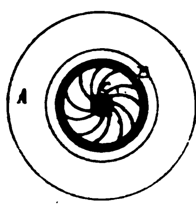


Fig 4.

Bei dem von uns benutzten „Lichtbogenofen" sind, wie Fig. 5 erkennen läßt, gewissermaßen die Prinzipien des Schönherr-, Pauling- und Moscicki-Ofens vereinigt. Das Gas wird in den Ofen durch eine doppelte „Zyklonbüchse" mit Vorkammer *F* und Innenkammer *E* tangential eingeführt (Fig. 5 unten zeigt die Zyklonkammer im Schnitt nach $x — y$) und wirbelt den an der engsten Stelle zwischen Rohr *A* und Kegel *B* gezündeten Lichtbogen in die Höhe, bis er abreißt oder sein innerer Ansatzpunkt an der Spitze von *B* haften bleibt, während der andere auf *A* rotiert. Das axiale Magnetfeld einer Stromspule *M* kann je nach Schaltung diese Drehbewegung fördern oder ihre Richtung umkehren; in letzterem Falle, wo Gasstrom und Bogen einander entgegen rotieren, ist wohl die denkbar gleichmäßigste Behandlung der ganzen Gasmasse durch die elektrische Entladung gewährleistet. Der die Innenelektrode *B* tragende Eisenstab ist, durch ein Quarzrohr elektrisch davon isoliert, in die Zyklonbüchse eingekittet. Die geerdete Außenelektrode *A* bildet die Fortsetzung des Innenraumes *E* der Zyklonbüchse; in ihrem unteren Teil wird sie durch fließendes Wasser *C* gekühlt. Auf den Korkring *J*, der dicht am Rohr *A* und auf Kühler *C* aufliegt, ist ein dickwandiger Glaszylinder aufgesetzt, den nach unten ein breiter

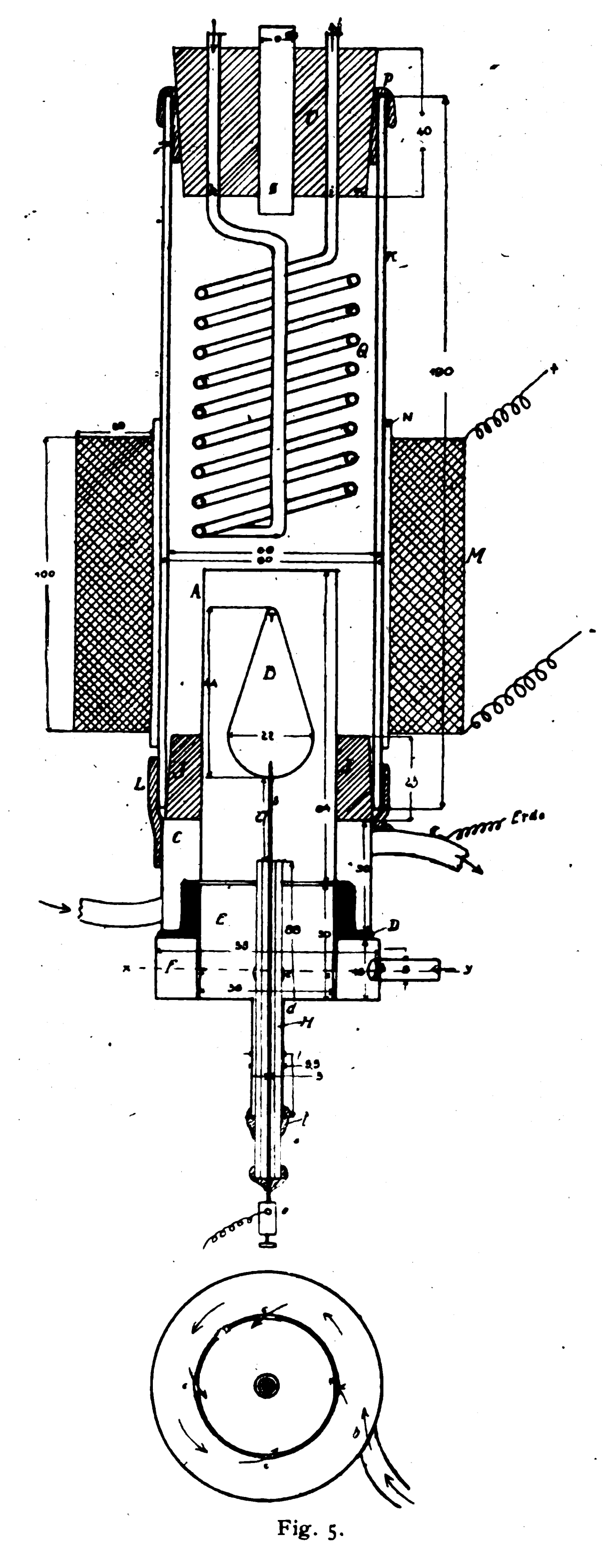


Fig. 5.

Gummiring L abdichtet. Die Magnetspule M (Windungszahl 150) ist auf der Papierunterlage N auf dem Glaszylinder verschiebbar angeordnet, so daß die Stelle günstigster Kraftwirkung auf den Bogen durch Probieren leicht aufgefunden werden kann.

Oben ist der Glaszylinder durch einen dreifachdurchbohrten Gummistopfen O, der durch den breiten Gummiring P im Glaszylinder gut abgedichtet sitzt, geschlossen. In der mittleren Bohrung g befindet sich das gläserne Gasabzugsrohr, durch die beiden seitlichen Bohrungen h und i führen Wasserzu- und -ableitung der Bleirohrspirale Q, die als Innenkühler wirkt. Während des Versuchs kann die Lichtbogenscheibe zwischen Kühlspirale und Magnetwicklung gut beobachtet und mit dem Handspektroskop anvisiert werden. Die Bogenzündung erfolgt von selbst an der Stelle des größten Durchmessers der Innenelektrode bei einer Spannung von etwas über 5000 V. Bei den vorgenommenen Versuchen verblieb die Flammenscheibe häufig in dieser Lage oder hob sich auf halbe Höhe der Elektrode, wobei gleichzeitig der Wattverbrauch anstieg. Bei rascherer Strömung und günstiger Zusammensetzung des Gasgemisches hob sich die Flammenscheibe in raschem Tempo zur Elektrodenspitze, riß dort, um sofort wieder unten zu zünden.

Den hochgespannten Wechselstrom lieferte ein Transformator von 4 kVA Höchstbelastung mit 10fach unterteilter Sekundärwicklung (Übersetzung 120:1000 bis 10000); zulässige Maximalstromstärke bei Serienschaltung 0,4 A, bei 1 × Parallelschaltung (5000 V) 0,8 A, bei 1000 V 4,0 A. Der Vorteil der höheren Stromstärke bei niederer Spannung konnte leider nicht ausgenützt werden, da bei 5000 V die Bogenzündung nicht mehr zuverlässig erfolgte[63]). Die Versuche sind also alle mit 10000 V Zündspannung ausgeführt. Die Gesamtschaltung ist aus der Fig. 6 ersichtlich:

Im Primärstromkreis (Netzspannung 120 V) liegen: Vorschaltwiderstand R_1, Leistungsmesser KW, Amperemeter A_1, ein Widerstand R_2 von 3 Ohm, in dessen Nebenschluß die Magnetspule f liegt, und die Primärwicklung des Transformators T, an dessen Klemmen das Voltmeter V_1 und die Spannungsspule des Leistungsmessers angeschaltet sind. Eine Sekundärklemme des Transformators ist geerdet, die andere ist mit der Innenelektrode des Lichtbogenofens verbunden; die Außenelektrode führt über das isolierte Hitzdrahtamperemeter A_2 zur Erde. Das statische Voltmeter V_2 liegt isoliert zwischen der Hochspannungselektrode und der Erde. Da kein Hochspannungswattmeter zur Verfügung stand, wurde der Leistungsverbrauch des Lichtbogens angenähert durch Wattmessung im Primärstromkreis des Transformators bestimmt. Auf große Genauigkeit können diese Messungen keinen Anspruch machen, einmal wegen der geringen Empfindlichkeit des zur Verfügung stehenden Instrumentes, sodann, weil dieses nicht bloß den Leistungsverbrauch des Bogens anzeigte, sondern auch den der Magnetspule f und des parallel zu ihr geschalteten Regulierwiderstandes R_2. Wie groß der Anteil der Magnetspule f an dem gesamten Energieverbrauch war, haben Messungen

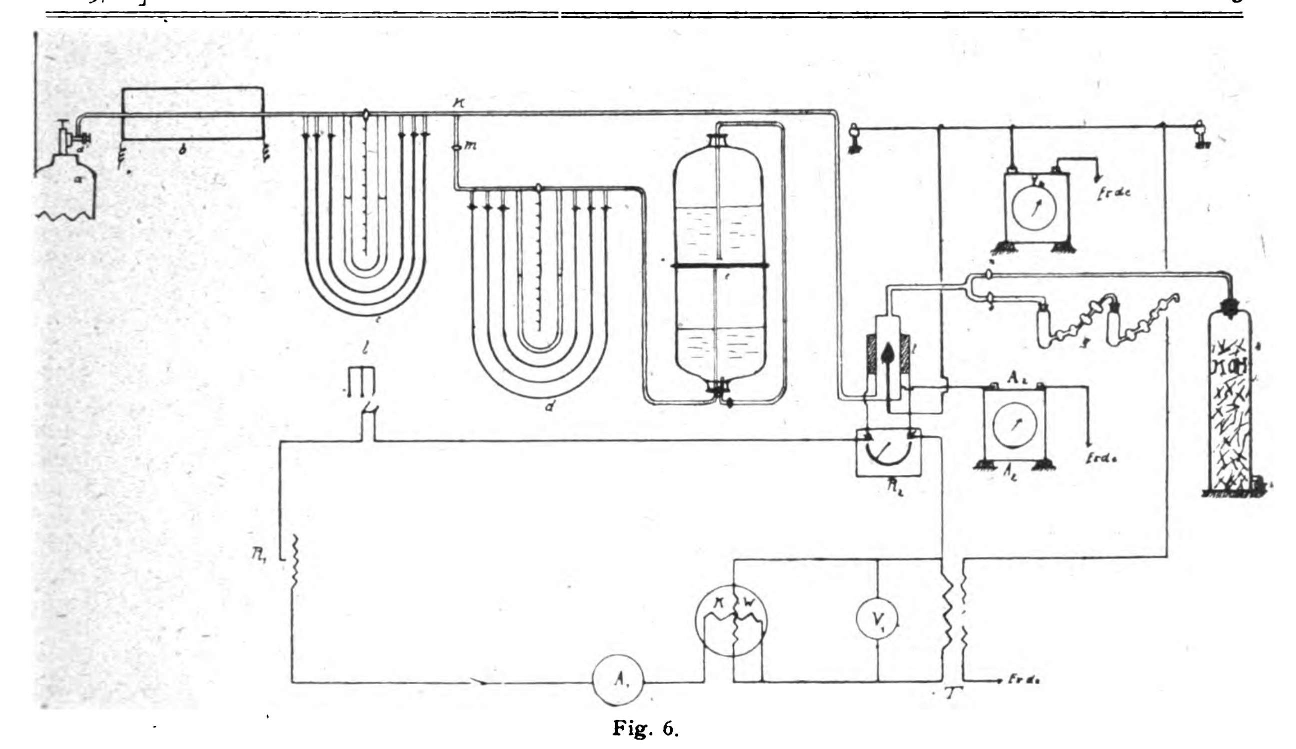


Fig. 6.

mit einem besonderen Präzisionswattmeter ergeben, das eine bedeutend größere (etwa 20 fache) Empfindlichkeit besaß, als der vorerwähnte Leistungsmesser. Die folgende kleine Tabelle enthält einige charakteristische Messungsdaten:

Gaszusammensetzung u. Strömung	Magnetspule			Primärstromkreis			Sekundärstromkreis	
	Präz.-Wattm.	Voltmeter	cos φ	Amp.	Volt	kW	Ampere	Volt
Luft ohne Strömung	65	6,5	0,55	18—18,5	10 (—20)[1])	0,11	0,195	ca. 1000—2000
Stickstoff, 20 l/st	70	6,5	0,60	17,5—18	10 (—30)	0,11	0,185	„ „ „
„ 50 l/st	etwas über 70	6,5	0,60	17,5	10 (—30)	0,11	0,185	„ „ „
„ 20 l/st allmähliche Zumischg. v. C_2H_2	70—75	6,5	0,60	17,5	10 (—30)	0,11—0,13	0,185	„ „ „

[1]) Die eingeklammerten Zahlen bedeuten Spannungsmaxima von kurzer Dauer.

Der Wattverbrauch der Spule ist demnach sehr groß; er beträgt ungefähr 60⁰/₀ des Gesamtwattverbrauchs.

Die schematische Fig. 6 enthält auch die übrigen Teile der Versuchsanordnung. Der Stickstoff wird der Stahlflasche *a* durch Ventil a_1 entnommen, durchstreicht eine schwer schmelzbare Glasröhre mit Kupferdrahtstücken zur Bindung von Sauerstoffspuren im schwachglühenden Heraeusofen *b*, und seine Geschwindigkeit wird an dem geeichten Strömungsmanometer *c* abgelesen. Bei *k* tritt das Zusatzgas (Kohlenwasserstoff) ein, das im Flaschengasometer *e* untergebracht ist, und dessen Strömung durch Hahn *m* reguliert und mit Hilfe des entsprechend geeichten Strömungsmanometers *d* gemessen wird. Die Verwendung des Flaschengasometers hat gegenüber dem unmittelbaren Anschluß des Gasentwicklers an die Apparatur (wie in den früheren Versuchen) den Vorteil, daß die Reindarstellung des Versuchsgases zuverlässiger gelingt, was hier wichtig ist, weil verhältnismäßig größere Mengen verarbeitet wurden und Verunreinigungen nicht mehr zu vernachlässigen waren.

Die den Lichtbogen *f* verlassenden Gase können durch Hahn *n* oder *o* durch den mit Kalistangen gefüllten Absorptionsturm *h* oder durch die der Analyse dienenden Absorptionsgefäße *g* geleitet werden. Der Turm *h* dient nur zur Sicherheit, um die Blausäure vor und nach jeweils angesetzten Versuchen aufzunehmen. Die die Absorption *g* verlassenden Gase sind absolut blausäurefrei; da sie aber noch etwas Acetylen und besonders übelriechende Zersetzungsprodukte desselben enthielten, wurden sie bei Versuchen mit größerer Gasgeschwindigkeit durch eine Zweigleitung einem Bunsenbrenner zugeführt. Bei 10-, 20- und 50-lit-Versuchungen hat sich Absorptionsgefäß *h* am praktischsten erwiesen; es ist dieselbe Form, wie sie Haber und Le Rossignol in ihrer klas-

sischen Arbeit über das Ammoniakgleichgewicht[64]) benützt haben, und besteht aus zwei durch Schliffe miteinander verbundenen Teilen. Die Absorption war stets so vollständig, daß in der Absorptionsflüssigkeit des Teiles g_2, die zur Probe häufig getrennt von g_1 untersucht wurde, niemals Blausäure nachzuweisen war. Bei höherer Strömungsgeschwindigkeit wurde als Absorptionsgefäß ein Lungesches Zehnkugelrohr angewandt; die untersuchten Abgase waren auch hier nach Verlassen des Gefäßes frei von Spuren Blausäure.

Die Strömungsmanometer wurden für jedes Gas neu geeicht und entsprechende Eichkurven aufgestellt, so daß für jeden Manometerausschlag eine bestimmte Geschwindigkeit abgelesen werden konnte. Die Dichtigkeit des Ofens wurde häufig dadurch geprüft, daß an Stelle des Absorptionsgefäßes eine Gasuhr angeschaltet wurde, deren Angabe mit dem Ausschlag des Manometers übereinstimmen mußte.

b) Bestimmungsmethode und Ausgangsmaterial. Zur Bestimmung der Blausäure, welche in konz. Kalilauge absorbiert wurde, diente wie in den Versuchen bei Minderdruck die Liebigsche Methode. Zur Titration wurde eine $^n/_{20}$ $AgNO_3$-Lösung angewandt mit dem Faktor 1,007, die von Zeit zu Zeit mit einer $^n/_{20}$ NH_4CNS-Lösung mit Faktor 1,100 geprüft wurde.

1 ccm $^n/_{20}$ $AgNO_3$ (Fakt. 1,007) entspricht 0,00262 g CN'. Mit dieser Äquivalentzahl wurden die Titrationen ausgewertet.

Die Dauer der Einzelversuche war verschieden; die Analysenberechnung erfolgte immer auf eine Versuchsdauer von 30 Minuten; d. h. dauerte der Einzelversuch z. B. nur 10 Minuten, so wurde die Zahl der verbrauchten ccm Silberlösung mit 3 multipliziert.

Der Stickstoff wurde wieder einer Stahlflasche entnommen, die von der B. A. S. F. (Werk Oppau) geliefert worden war. Eine gasanalytische Untersuchung in der Buntebürette mit Pyrogallollösung ergab im Mittel einen Gehalt von 1,1 % Sauerstoff. Eine kolorimetrische Analyse nach der Indigomethode[65]) in der Quecksilberbürette ergab einen Gehalt von 1,2 % Sauerstoff. Bei den Hauptversuchen wurde der Sauerstoff durch rotglühendes Kupfer im Heraeusofen entfernt. Die Sauerstoffabsorption im Ofen war praktisch vollständig, denn als der Stickstoff nach einstündigem Passieren des Ofens bei 20 l/st Geschwindigkeit ebenfalls nach der Indigomethode analysiert wurde, ergab sich nur ein Gehalt von 0,025 % Sauerstoff.

Der Wasserstoff (in Stahlflaschen komprimiert) stammte ebenfalls von der B. A. S. F. Die Analyse mit der Buntebürette ergab 0 % Kohlendioxyd, Sauerstoff und Stickstoff. Die Explosionsanalyse 100 % H_2. Die Indigoprobe zeigte einen Sauerstoffgehalt von höchstens 0,15 % an. Das Gas bedurfte also keiner Reinigung.

Das Acetylen wurde aus ausgesucht guten Stücken technischen Calciumcarbids dargestellt. Da sein H_2S-Gehalt bei Vorversuchen nachteilig auf die Blausäurebildung einwirkte, wurde das Gas gleich nach seiner Darstellung einer Reinigung unterzogen. H_2S wurde durch Kupfersulfatlösung, PH_3 durch Chromsäurelösung, CO_2 (entstanden infolge Oxydation durch Chromsäure) durch Natronlauge entfernt. Das Gas wurde im Flaschengasometer über konz. Kochsalzlösung zu den Versuchen bereitgestellt.

Das Äthylen wurde nach Angabe in Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie[66]) dargestellt: Ein 3-l-Kolben mit 25 g Alkohol und 150 g konz. Schwefelsäure unter Zusatz von Quarzsand wurde auf 160 bis 170° erwärmt; ein Gemisch von 1 Gew.-Tl. Alkohol und 2 Gew.-Tln. Schwefelsäure wurde nachtropfen gelassen. Das so erhaltene Gas wurde durch Schwefelsäure, Natronlauge und wieder Schwefelsäure gewaschen und im Flaschengasometer aufgefangen. Dieses Gas war sehr rein und enthielt nur in Spuren kondensierbare Beimengungen.

Methan, das in üblicher Weise aus Aluminiumcarbid oder Natriumacetat und Natronkalk dargestellt wurde, erwies sich stets mehr oder weniger stark verunreinigt. Ein glücklicher Umstand war es, daß unser Institut noch eine Stahlflasche mit Siebenbürger Erdgas besaß, das zu über 99 % aus Methan besteht. Dieses Gas kam allein für die Versuche in Betracht; es wurde ohne weitere Rektifikation verwendet.

c) Arbeitsweise und Auswertung der Ergebnisse. Um an Raum zu sparen, sind die Ergebnisse der sehr zahlreichen Versuche nicht in Tabellen-, sondern nur in Kurvenform dargestellt (Kurvenbild I bis VI). Jeder besonders bezeichnete Punkt einer Kurve entspricht dem Mittelwert aus 3 bis 5 (oder auch mehr) einzelnen Versuchen von verschiedener Dauer, deren Ergebnis zwecks unmittelbarer Vergleichung immer auf 30 Minuten Versuchsdauer umgerechnet wurde. Zur Erläuteruug der Berechnungsweise sei ein beliebiges Versuchsprotokoll herausgegriffen und hier wiedergegeben:

Versuchsnummer:	33	34	35
Versuchsdauer (Min.)	10	10	10
Stickstoff (l/st)	20	20	20
Acetylen (l/st)	0,3	0,3	0,3
% C_2H_2 im Gas	1,5	1,5	1,5
Hochsp. Ampere	0,215	0,215	0,215
„ Volt	ca. 1000	ca. 1000	ca. 1000
Niedersp. Ampere	19	19	19
„ Volt	7	7	7
„ Watt	100	100	100
daraus Leistungsfaktor	0,75	0,75	0,75
Titration Ag'-Lsg. ccm	15,5	16,3	15,8
Umrechnung auf 30' Dauer	46,5	48,9	47,4
dies entspricht mg CN'	120	127	123
berechnete CN'-Menge bei quant. Umsatz	324	324	324

Stoffausbeute (Umsetzungsgrad des C_2H_2 zu CN′ in $^0/_0$	37	39	38
Energieausbeute in g CN′ pro Kilowattstunde	2,4	2,5	2,5

Das Mittel aus den drei Zahlen der letzten Reihe liefert den 3. Punkt der durchgezogenen Kurve Nr. 1 des Kurvenbildes II; das Mittel aus den drei Zahlen der vorletzten Reihe den 3. Punkt der gestrichelten Kurve 1a des Kurvenbildes II.

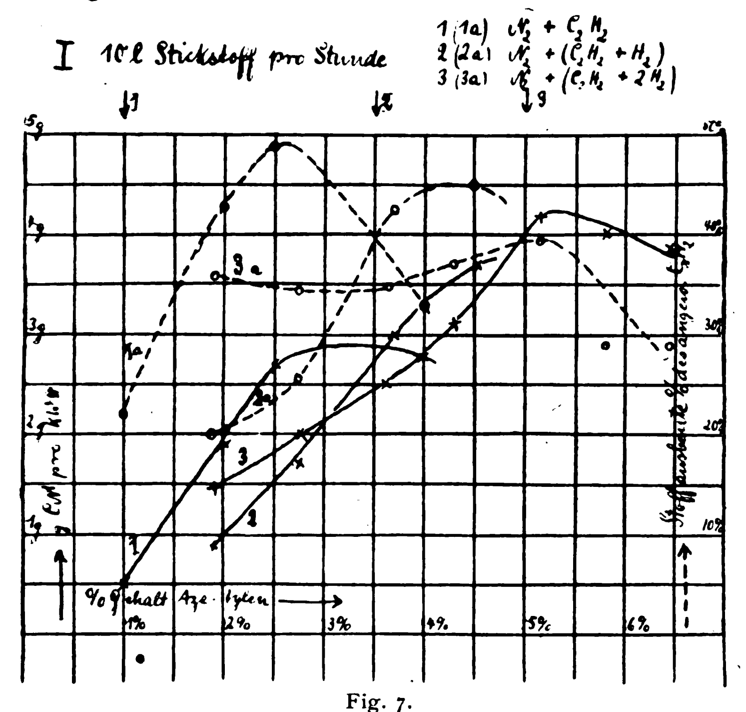


Fig. 7.

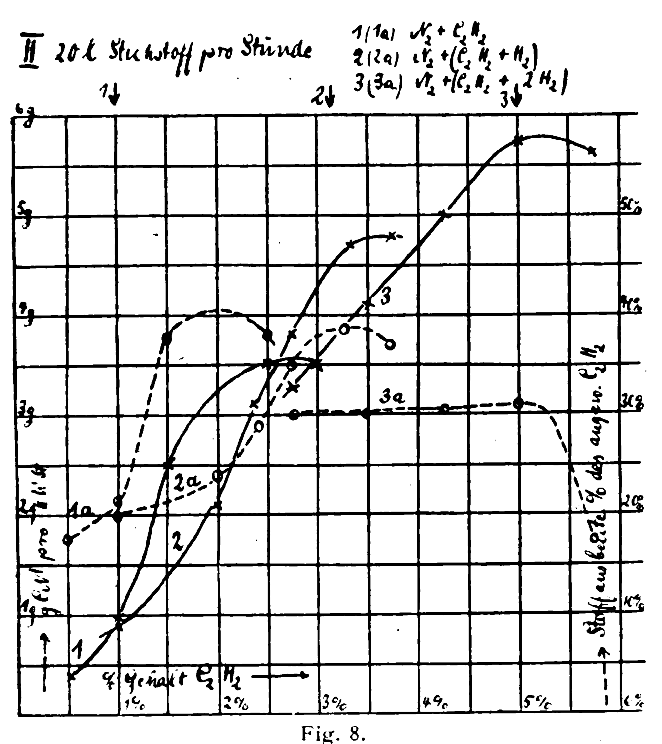


Fig. 8.

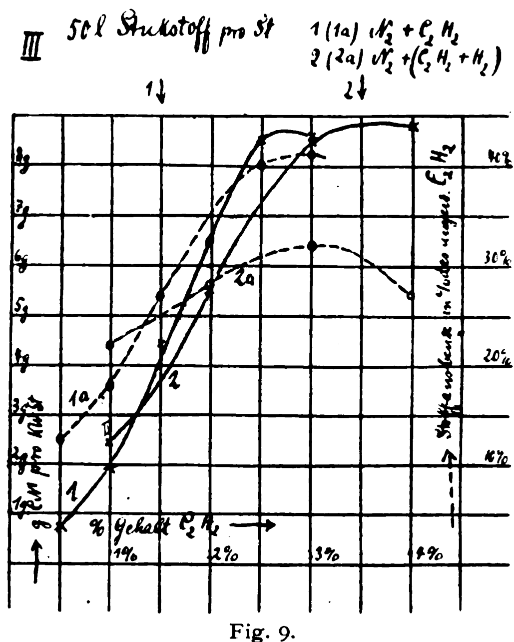


Fig. 9.

d) Die Hauptversuchsreihen. Versuchsreihe A: Stickstoff und Acetylen. (Hierzu Kurvenbilder I, II, III, Figg. 7, 8, 9.) Es wurde zunächst mit einer Strömungsgeschwindigkeit des Stickstoffs von 10 l/st begonnen (Kurve 1 u. 1a). War der Ofen gut abgedichtet und eine Zeitlang in Betrieb, so blieben auch bei kurz dauernder Unterbrechung die Ergebnisse reproduzierbar konstant. War der Ofen gereinigt worden oder länger ausgeschaltet, so zeigten bei Beginn einer Versuchsreihe die Ausbeuten einen Anstieg. Diese Anfangswerte sind bei Berechnung des Mittelwertes natürlich nicht berücksichtigt; maßgebend sind ja nur die Ergebnisse des stationären Betriebs. Bei dieser 10-l-Versuchsreihe setzte eine ganz schwache Rußabscheidung, im Gegensatz zu den Versuchen bei Minderdruck, schon beim $1^0/_0$igen Gemisch ein (die beginnende Kohleabscheidung ist in den Diagrammen durch einen senkrechten Pfeil ↓ mit beigesetzter Kurvennummer bezeichnet); trotzdem stieg bei zunehmendem Gehalt an Acetylen die Blausäureausbeute (in $^0/_0$ des angew. C_2H_2) und auch die Energieausbeute noch weiter ziemlich steil an, wie Kurve 1 zeigt. Hieraus ist wohl zu schließen, daß die Blausäure bei Atmosphärendruck hauptsächlich durch Zusammentritt der Elemente entsteht, nicht wie bei den Minderdruckversuchen durch bloßes Anlagern des elektrisch aktivierten Stickstoffs an das noch unveränderte Acetylen. Der maximale, etwa $50^0/_0$ige Umsatz des Acetylens fand sogar erst dann statt, als die Rußabscheidung etwas beträchtlicher war, nämlich bei $2,5^0/_0$ C_2H_2. Allerdings war Rußabscheidung nur an den Bogenansatzstellen auf den Elektroden

zu bemerken, die abziehenden Gase waren frei von Ruß, und die an den Elektroden abgesetzten Mengen waren so gering, daß keinerlei Verstopfungsgefahr für den Ofen vorlag. Durch die geringe Kohleabscheidung an den Elektroden wurde der Bogen stabiler: schwankte bei 1 % Acetylen die Bogenspannung zwischen 500 und ca. 3000 V, so hielt sie sich jetzt nahe bei 1000 V. Höhere Acetylengehalte des Gases als 2,5 % bewirkten starke Verrußung des Ofens und der Abgase. Der Rückgang der gemessenen Ausbeute hing offenbar damit zusammen, daß in dem sich niederschlagenden Ruß viel Blausäure zurückgehalten wurde; die Reinigung des Ofens mußte natürlich immer im Freien mit größter Vorsicht vorgenommen werden, da intensiver Blausäuregeruch dem geöffneten Ofen entströmte. Bei 2,5 % Acetylen lag auch ungefähr das Maximum der Energieausbeute: 2,7 g CN'/kWh.

Nun wurde die Strömungsgeschwindigkeit verdoppelt und 20 l N_2/st durch den Ofen geschickt (II, Kurven 1 u. 1 a). Die ersten Versuche mit nur ½ % Acetylen ergaben nur sehr geringe Stoff- und Energieausbeuten; hierbei zeigte das Spektrum des Bogens nur Cyanbanden und keine Swanbanden. Mit dem Auftreten des Swanspektrums und mit beginnender Kohleabscheidung stieg sofort der Acetylenumsatz. Sehr schwache Kohleabscheidung begann auch bei dieser Versuchsreihe schon bei 1 % Acetylen. Das Optimum des Umsatzes lag wie bei den 10-l-Versuchen etwa bei 2,5 % Acetylen, war aber etwas geringer; es machte sich hier schon der von den Gasen mitgeführte Ruß störend bemerkbar. Die maximale Energieausbeute betrug etwa 3,5 g CN'/kWh bei 2,5 % bis 3 % Acetylengehalt.

Eine Versuchsreihe mit 50 l N_2/st war für die Dimensionen des Ofens noch angängig (III, Kurve 1 u. 1 a). Infolge der größeren Strömungsgeschwindigkeit und der damit verbundenen geringeren Erhitzung und Elektrisierung der Reaktionsgase begann die Rußabscheidung an den Elektroden erst bei ca. 1,5 % Acetylen. Der geringe Azetylenumsatz und die minimalen Ausbeuten bei 0,5 und 1 % stützen die schon oben erwähnte Ansicht über die Blausäurebildung. Die Energieausbeuten waren bei diesen Versuchen erheblich größer, obwohl, wie auch schon bei den 20-l-Versuchen, bei größeren Acetylenzusätzen der Wattverbrauch im Bogen anstieg. Dies rührte davon her, daß die weiß leuchtende Flammenscheibe, die bei 10 l/st in halber Höhe der Mittelelektrode brannte, durch die erhöhte Gasströmung nach oben wallte, ohne sich stabil in einer bestimmten Höhe einzustellen. Wie bei den vorigen Versuchsreihen stieg die Stoffausbeute erst an, um bei 2,5 % C_2H_2 etwa 40 % zu erreichen; ein weiterer Versuch mit 3 % C_2H_2 ergab sogar 41 % Umsatz, doch konnten ähnliche Versuche nicht weiter durchgeführt werden, da die Verrußung bis zu den Absorptionsgefäßen drang, zwischen den Elektroden auch bald Kurzschluß eintrat. Die günstigste Energieausbeute (bei 2,5 % C_2H_2) wurde mit 8,5 g CN'/kWh erreicht. Ein Kriterium für die Blausäurebildung lieferte die spektroskopische Beobachtung: Waren nur die Cyanbanden sichtbar, wobei die Bogenfarbe lila und schwach leuchtend war, so schied sich keine Kohle ab, die Ausbeute blieb aber gering; je mehr das Swanspektrum hervortrat (Bogenfarbe blendend weiß), um so höher wurden Umsatz und Energieausbeute. Gleichzeitig, wenigstens bei den Versuchen mit Stickstoff und Acetylen allein, trat eine schwache Rußbildung an den Elektroden auf. Traten die Swanbanden etwas zurück und zeigte sich ein kontinuierliches Spektrum, so fand Verrußung auch außerhalb der Entladung statt; die Bogenfarbe war dann gelb und weniger leuchtend.

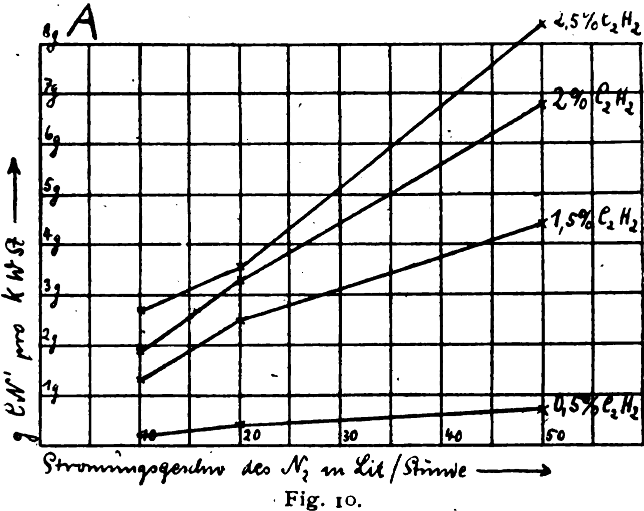


Fig. 10.

Kurvenbild A (Fig. 10) zeigt den Einfluß der Strömung auf die Energieausbeute für verschiedene Acetylengehalte. Der Anstieg ist noch nahezu linear, so daß, um den erreichbaren Grenzwert zu ermitteln, wesentlich höhere Strömungsgeschwindigkeiten hätten angewandt werden müssen. Leider verbot zunächst die starke Rußbildung bei 2 % C_2H_2 und mehr die Ausführung entsprechender Versuche. Zur Einschränkung bzw. Vermeidung der Verrußung können zweierlei Maßnahmen dienen: entweder man mischt dem Acetylen mehr oder weniger Wasserstoff bei, oder man verwendet von vornherein wasserstoffreichere Kohlenwasserstoffe. Der erste Weg wurde zunächst beschritten.

Versuchsreihe B. Stickstoff und hälftiges Acetylen-Wasserstoffgemisch. (Hierzu Kurvenbilder I, II u. III.) In dem zuvor geeichten Flaschengasometer wurde ein hälftiges Gemisch von Acetylen und Wasserstoff hergestellt. Dieses Gemisch wurde in steigender Menge (wie in den

obigen Versuchen) einem bestimmten Stickstoffstrom zugegeben und die Geschwindigkeit des Acetylen-Wasserstoffgemisches an dem speziell für diese Zusammensetzung geeichten Strömungsmanometer abgelesen.

Das Ergebnis der 10-l-Versuche (I, Kurve 2 u. 2a) zeigt deutlich den Einfluß des H_2-Zusatzes. Mit 2 % C_2H_2 herrschte im Bogenlicht noch das typische Cyanbandenspektrum vor, und die Ausbeuten blieben gering; bei 3 % C_2H_2 trat das Swanspektrum auf, bei 4 % sehr intensiv; erst bei dieser letzten Zusammensetzung war an den Ansatzstellen des Bogens auf den Elektroden ein dunkler Hauch von Kohle sichtbar. Bei 5 % nahm die Ausbeute zwar noch zu, aber gleichzeitig trat auch vermehrte Rußbildung ein, so daß Versuche mit noch höherem Acetylengehalt des Gases nicht ausgeführt wurden. Auf Bl. I hat die Kurve 2 der Energieausbeute gegenüber Kurve 1 (ohne H_2) eine Verschiebung nach rechts erfahren, und da die Stoffausbeute bei diesen höheren Acetylengehalten gegenüber früher nur wenig sank (s. gestrichelte Kurve 2a), so kam dies einer wesentlich höheren Energieausbeute zu gut. Bei dem günstigen Gemisch von 4 % Acetylen betrug sie über 3 g/kWh; der Acetylenumsatz erreichte bei dieser Zusammensetzung nahezu den Wert von 50 %.

Bei 20-l-Strömung (II, Kurve 2 u. 2a) ergab sich ein dem vorigen durchaus ähnliches Bild. An den Elektroden konnte eine schwache Rußbildung schon bei 3,3 % Acetylen beobachtet werden. Die maximale Stoffausbeute war nicht mehr so hoch wie zuvor, sie betrug nahezu 40 %. Die maximale Energieausbeute war 4,7 g CN'/kWh bei 3,3 % C_2H_2 und 4,8 g bei 3,7 % C_2H_2. Mit zunehmendem Acetylengehalt wuchs auch hier der Wattverbrauch, so daß die Energieausbeute nicht im selben Verhältnis anstieg wie die absolute Menge Blausäure.

Die 50-l-Versuchsreihe ergab nicht die erwarteten hohen Ausbeuten, wie aus III ersichtlich ist. Die Energieausbeute war gegenüber den Versuchen ohne Wasserstoff nur um etwa 1/2 g CN'/kWh besser, die Stoffausbeute sank von 40 % Umsatz herunter auf 32 %. Immerhin bietet die Tatsache, daß Ruß erst bei 3,5 % schwach an den Elektroden auftrat, gegenüber den Versuchen ohne Wasserstoff mit gleicher Strömung, wo schon bei 1,5 % Acetylen merkliche Kohlebildung stattfand, wesentliche Vorteile. Die maximale Energieausbeute betrug 9 g CN'/kWh bei 4 % C_2H_2, allerdings bei schon merklicher Rußbildung.

Einige wenige Versuche, die mit 100 l/st unter Zumischung ebenfalls eines hälftigen Acetylenwasserstoffgemisches ausgeführt wurden, fehlen in den Diagrammen. Diese Gasgeschwindigkeit war für die Ofendimensionen etwas zu hoch, der Lichtbogen brannte sehr unregelmäßig, seine Spannung schwankte zwischen 500 und 5000 V. Die Versuche wurden nur mit einem praktisch nichtrußenden Gemisch mit 3 % C_2H_2 und 3 % H_2 ausgeführt. Die Stoffausbeute sank weiter herab auf nahezu 20 % Umsatz. Die Energieausbeute stieg wenig, auf rund 10 g CN'/kWh, den höchsten mit der vorliegenden Apparatur erreichten Wert. Auf beifolgendem Diagramm B (Fig. 11) ist der Einfluß der Strömung auf Grund dieser Versuchsreihen zu ersehen (für 3 % C_2H_2); die Kurve weist auf einen Grenzwert in der Nähe von 11 g CN'/kWh.

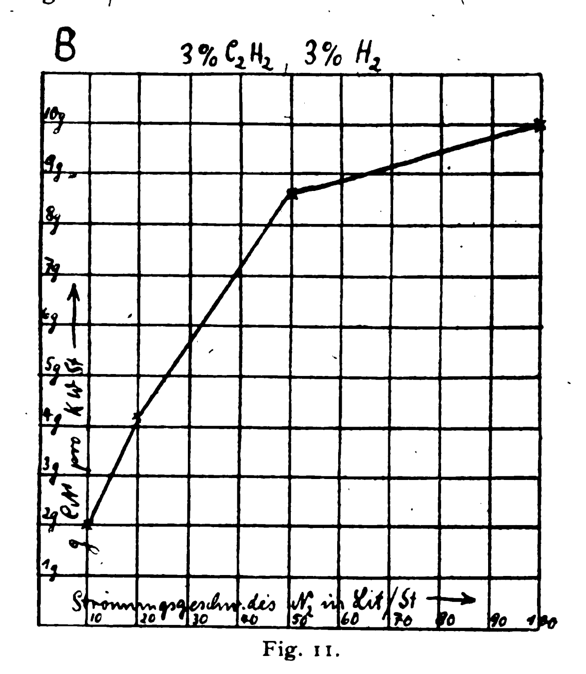


Fig. 11.

Versuchsreihe C: Stickstoff und Gemisch aus 1/3 Acetylen und 2/3 Wasserstoff. (Hierzu Kurvenbilder I, II.) Es wurde im Flaschengasometer ein Gasgemisch von 1/3 Acetylen und 2/3 Wasserstoff hergestellt. Die Resultate erschienen in bezug auf Energieausbeute bei der 10-l-Versuchsreihe günstiger als die bisherigen zuvor (s. I, Kurve 3 und 3a). Erst zwischen 5 und 6 % Acetylen zeigte sich ein schwacher Kohlehauch an den Elektroden. Das Ausbeutemaximum lag bei ca. 5 % Acetylen, also bei beginnender Rußbildung; die beiden Kurven (3) fallen nach diesem Maximum merklich ab. Gegenüber den Versuchen mit hälftigem Gemisch ist ein weiterer Rückgang des Stoffausbeutemaximums zu verzeichnen (von 45 % auf ca. 40 %). Da sich aber das Maximum der Kurve 3a auf eine größere Stoffmenge bezieht, so ist trotzdem die Energieausbeute höher als zuvor: bei den 5 % Versuchen über 4 g CN'/kWh.

Bei den 20-l-Versuchen zeigte sich Kohle erst von 5 % Acetylen ab. Die günstigste Ausbeute lag wie zuvor bei ca. 5 % Acetylen mit 5,8 g CN'/kWh. Die Stoffausbeute war deutlich

geringer als bei den Versuchen mit H_2-ärmeren oder H_2-freien Gemischen. 50-l-Versuche wurden nicht angestellt, da schon die Versuche mit hälftigem Acetylenwasserstoffgemisch gegenüber den Acetylenversuchen wenig Vorteile gebracht hatten.

Als Gesamtergebnis der Versuche mit Acetylen-Wasserstoffgemischen ist zu nennen: H_2-Zusatz ermöglicht rußfreies Arbeiten mit vergleichsweise C_2H_2-reichen Gemischen; beim hälftigen Gemisch trat erst bei 3,5 % C_2H_2, beim Gemisch $C_2H_2 : H_2 = 1 : 2$ erst bei 5 % C_2H_2 Ruß auf, ohne Wasserstoffzusatz dagegen schon bei 1 % Acetylen. Allerdings sanken mit zunehmendem Wasserstoffgehalt bei ein und derselben Strömungsgeschwindigkeit (vgl. I, II, III) die Stoffausbeuten, jedoch nur in dem Maße, daß immer noch ein Anstieg der Energieausbeute (wegen des entsprechend höheren Acetylengehaltes) zu beobachten war; dies letztere ist insbesondere aus den Kurven für 10 und 20 l/st deutlich zu ersehen. Vergrößerung der Strömungsgeschwindigkeit bei ein und demselben Zusatzgas verringerte den Umsetzungsgrad; die Energieausbeute stieg aber weiter an, und mit 100 l/st werden bis 10 g CN'/kWh erhalten. Zunehmender Acetylengehalt und vor allem auch zunehmender Wasserstoffgehalt erhöhte deutlich den Wattverbrauch des Bogens.

Versuchsreihen D und E: Wasserstoffreiche Gemische mit Stickstoff und Acetylen. (Hierzu Diagramm IV, Fig. 12, Kurven 1, 1a, 2 und 2a). Bei diesen Versuchen mit großem

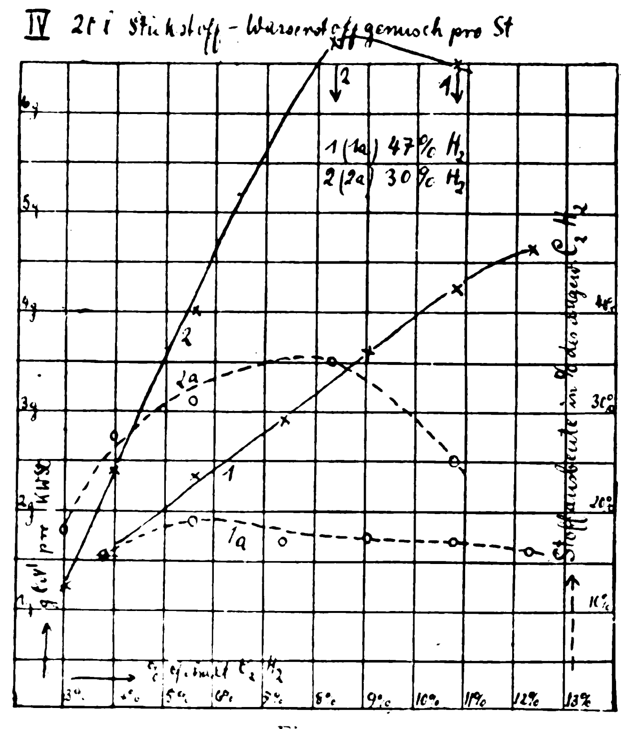


Fig. 12.

H_2-Zusatz wurde dieses Gas von vornherein nicht dem C_2H_2, sondern dem N_2 beigemischt. Die Mischung erfolgte in einem Blechgasometer von 40 l Inhalt, dem der H_2 direkt von der Flasche, der N_2 nach Passieren des Cu-Ofens zugeführt wurde. Durch Gasanalyse mit Bunte-Büretten wurde das Mischgas auf O_2-Freiheit geprüft und sein H_2-Gehalt bestimmt. Da nur jeweils 40 l eines solchen Gemisches hergestellt wurden, sind die damit ausgeführten Versuche auf maximal 20 l/st Gasströmung beschränkt; die Ergebnisse lassen sich aber mit dem früheren gut vergleichen.

Die erste Versuchsreihe dieser Art (D) wurde mit einem Stickstoff-Wasserstoffgemisch von 30 % Wasserstoffgehalt durchgeführt (IV, Kurven 2, 2a). Obwohl der Wattverbrauch des Bogens doppelt so groß oder noch größer war als bei den früheren Versuchsreihen, so konnten dennoch bessere Energieausbeuten als früher erzielt werden. Die bei einem 3 %igen Gehalt an C_2H_2 noch sehr geringe Stoffausbeute von weniger als 20 % Umsatz stieg an bis zu einem Werte von 35 % bei einem C_2H_2-Gehalt von 8,1 %; dabei rußte das Gas noch nicht, und nur ein schwacher Hauch von Kohle überzog die Elektroden an den Ansatzstellen des Bogens. Die Flammenscheibe leuchtete hierbei intensiv weiß und zeigte scharf ausgeprägtes Swanspektrum. Der Bogen brannte sehr ruhig, die Spannung schwankte kaum. Die Titration der erhaltenen Blausäure ergab mit 270 ccm n/20 $AgNO_3$ (0,707 g CN') pro ½ Stunde Versuchsdauer eine höhere absolute Ausbeute als bei allen vorgenannten Versuchen, und auch die Energieausbeute war trotz der 200 Watt, die der Bogen verbrauchte, die höchste aller 20-l-Versuche; sie betrug hier 6,8 g gegen maximal 5,8 g in den früheren Versuchen. Typisch ist auch hier wie bei früheren Versuchen der deutliche Abfall der Ausbeutekurve nach begonnener Kohleabscheidung. Der Beginn der Rußbildung fällt zusammen mit einem Maximum der Stoff- und Energieausbeute, was die oben erwähnten Ansichten über die Blausäurebildung bei Atmosphärendruck bestärkt.

Versuchsreihe E: Stickstoff mit 47 % Wasserstoff und Acetylen. (Kurvenb. IV, Kurve 1 und 1a.) Eine weitere Versuchsreihe wurde mit einem nahezu hälftigen Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch angestellt, das nach Analyse 47 % H_2 enthielt. Die Ergebnisse waren nicht so günstig wie bei den Versuchen mit 30 % H_2. Zwar konnten, ohne daß Ruß auftrat, bis zu 12 % C_2H_2 dem Gemisch zugefügt werden, aber die Stoffausbeute blieb gering (knapp 20 % C_2H_2-Umsatz), daß die Energieausbeute kaum 5 g CN'/kWh erreichen konnte. Unterhalb 5 % wurde das Acetylen im Lichtbogen immer weniger angegriffen; die Cyanbanden waren nur recht schwach zu sehen und verschwanden völlig, wenn der

C_2H_2-Gehalt des Gases auf 1 $^0/_0$ zurückging. Die Lichtbogenfarbe war gelb und wenig leuchtend und zeigte im Spektroskop die rote Wasserstofflinie neben den Metallinien der Elektroden.

Aus den letzten Untersuchungen ergibt sich deutlich, bei welchem Mischungsverhältnis der Gase Stickstoff, Wasserstoff und Acetylen die Synthese der Blausäure im verblasenen Hochspannungsbogen bei Atmosphärendruck am besten durchzuführen ist. Das Gasgemisch muß Stickstoff in erheblichem Überschuß enthalten[67]. Wasserstoffzusatz wirkt einerseits günstig durch Verschiebung der Rußgrenze, andererseits ungünstig durch nutzlose Beteiligung an der Stromleitung, wodurch anscheinend die Aktivierung des Stickstoffs zurückgeht. Mehr als 30 $^0/_0$ H_2 im Gasgemisch wird kaum von Nutzen sein.

Versuchsreihe F: Stickstoff und Äthylen (Kurvenbild V, Fig. 13). Es war von Interesse, zum Vergleich mit den Ergebnissen bei Acetylen mit gesättigteren Kohlenwasserstoffen Versuche anzustellen, wo also ein Wasserstoffzusatz in gebundener Form schon vorlag.

Der Flaschengasometer wurde mit reinem Äthylen gefüllt (Darstellung s. S. 216) und bei drei Versuchsreihen mit je 10, 20 und 50 l/st nach und nach der Äthylengehalt im Stickstoff erhöht.

Die 10-l-Versuchsreihe (Kurve 1 und 1a) kann bezüglich des Wasserstoffgehalts des Gases mit der 10-l-Versuchsreihe B (hälftiges Acetylenwasserstoffgemisch) verglichen werden.

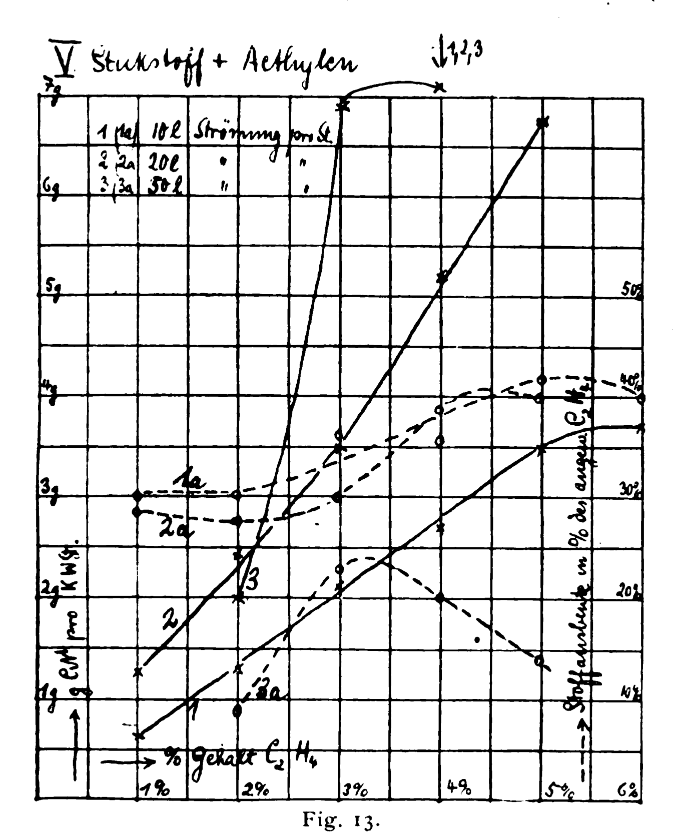


Fig. 13.

Die Energieausbeute zwischen 2 und 4 $^0/_0$ Kohlenwasserstoffgehalt liegt beim Äthylen zwischen 1,2 und 3 g CN'/kWh, beim Acetylen (s. I, Kurve 2) zwischen 1 und 3,7 g CN'/kWh. Die Energieausbeute beim Acetylen fällt dann ab, während sie beim Äthylen noch weiter ansteigt; sie erreicht bei 5 $^0/_0$ Äthylengehalt 3,5 g CN'/kWh. Die Kohleabscheidung begann beim Acetylen bei 3,5 $^0/_0$, beim Äthylen bei etwa 4 $^0/_0$ Kohlenwasserstoffgehalt. Auch die Stoffausbeuten steigen mit zunehmendem Acetylengehalt rascher als mit zunehmendem Äthylengehalt. Im Intervall von 2 bis 4,5 $^0/_0$ Kohlenwasserstoff wächst die Stoffausbeute beim Acetylen von 20 auf 40 $^0/_0$, beim Äthylen von 30 auf 40 $^0/_0$ Umsatz.

Bei Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit auf 20 l (Kurve 2 und 2a) trat im Verhalten des Äthylens nur wenig Änderung ein. Da die prozentische Stoffausbeute fast dieselbe war wie bei der 10-l-Strömung, so wurde eine nahezu doppelte Energieausbeute erhalten. Ein Vergleich dieser Versuchsreihe mit den entsprechenden Acetylenversuchen (s. II, Kurve 2) zeigt auch hier die bei den 10-l-Versuchen schon erwähnten Unterschiede. Die Kohleabscheidung trat beim Äthylen erst bei ca. 4 $^0/_0$ auf und nahm bei Steigerung des Zusatzes vergleichsweise wenig zu, so daß ohne Störung bis zu 5 $^0/_0$ C_2H_4 dem N_2 zugesetzt werden konnten, wodurch gegenüber dem Acetylen eine höhere Energieausbeute (maximal etwas über 6 g CN'/kWh) erreicht wurde. Bei höherem Äthylengehalt des Gases war die Verrußung zu stark; zuverlässige Bestimmungen der HCN-Bildung waren nicht mehr möglich.

Anders fielen die Ergebnisse bei 50 l/st aus. (Kurve 3 und 3a.) Energie- und Stoffausbeuten gingen gegen früher und auch gegen die entsprechenden Acetylenversuche (III, Kurve 2) merklich zurück. Bei der raschen Strömung des Gases wird Äthylen weniger angegriffen. Die Temperaturen des beginnenden Zerfalls nach der Acetylen- bzw. Kohlenstoffseite werden kaum erreicht, auch die rein „elektrisierende" Wirkung tritt zurück. Schon vor Beginn der Kohleabscheidung (bei etwa 4 $^0/_0$ C_2H_4) läßt der Steilanstieg der Energieausbeute-Kurve nach; das Maximum bei ca. 3,5 $^0/_0$ entspricht 7,4 g CN'/kWh. Die Stoffausbeute sank gegenüber den 10- und 20-l-Versuchen um nahezu 20 $^0/_0$. Im rasch strömenden Gas ist daher Acetylen für die Blausäuresynthese geeigneter wie das Äthylen.

Die spektroskopische Beobachtung hatte ein ähnliches Ergebnis wie bei den Acetylen-Versuchen, mit dem Unterschiede, daß schon bei viel geringerem Äthylengehalt (s. 10- und 20-l-Versuche) das Swanspektrum zu sehen war; dies entspricht auch ganz den gegenüber dem Acetylen höheren Stoffausbeuten bei niederem

Kohlenwasserstoffgehalt. Die Bogenfarbe war weiß und bei 3 bis 5 % Gehalt intensiv leuchtend mit sehr scharfem Swanspektrum.

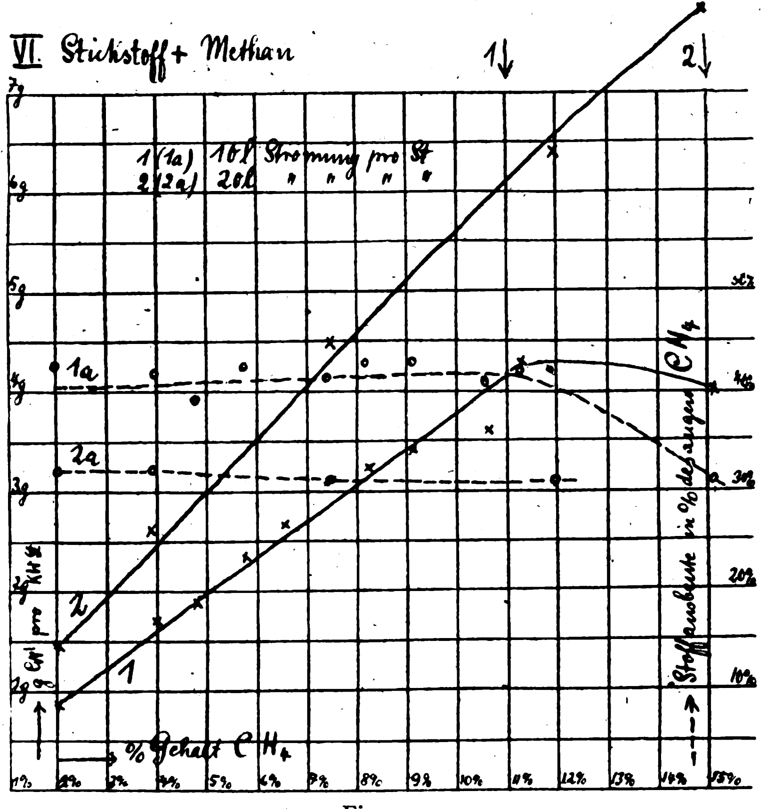


Fig. 14.

Versuchsreihe G: Versuche mit Stickstoff und Methan. (Kurvenbild VI, Fig. 14.) In Anbetracht seines reichlichen Vorkommens als Naturgas und der Gewinnungsmöglichkeit durch katalytische Umsetzung CO- und H_2-haltiger Industriegase ist Methan, wie eingangs erwähnt, schon mehrmals als vergleichsweise billiger Rohstoff für die Blausäuresynthese theoretisch und praktisch ins Auge gefaßt worden. Es lag deshalb nahe, seine Umsetzung mit Stickstoff auch unter den vorliegenden Versuchsbedingungen zu studieren und die Ergebnisse mit denen zu vergleichen, welche die Versuche mit einem C_2H_2-H_2-Gemisch 1 : 2 geliefert hatten. Auf den Kohlenstoffgehalt bezogen entsprechen 10 % Methan 5 % Acetylen bzw. 5 % Äthylen.

Der Anstieg der Energieausbeute war bei den 10-l-Versuchen (1 und 1a) bis über 11 % Methangehalt linear. Dann erst begann sich Ruß niederzuschlagen und die Energieausbeute abzunehmen. Die Stoffausbeute blieb bis zur Rußbildung nahezu konstant, es setzten sich etwas über 40 % CH_4 zu HCN um. Dies ist etwas weniger als das mit Acetylen bei der gleichen Strömungsgeschwindigkeit erhaltene Maximum. Infolge des höheren Wattverbrauchs des Bogens war aber die Energieausbeute durchweg niedriger als bei den Acetylenversuchen.

Verdoppelung der Gasgeschwindigkeit hatte bei Methan einen größeren Einfluß als bei Acetylen und bei Äthylen. Bei den 20-l-Versuchen (2 und 2a) ist die Form der Kurven dieselbe geblieben. Die Stoffausbeute sank aber um 10 % und die Kohleabscheidung begann erst bei 15 % Methan. Dies ist bei der bekannten chemischen Trägheit des Methans durchaus verständlich. Bei größeren Strömungsgeschwindigkeiten wird das Gas durch den Lichtbogen nur so wenig erwärmt, daß ein thermischer Zerfall des Methans in chemisch aktive Bruchstücke kaum eintritt. Der Übergang von 10- auf 20-l-Strömung bewirkte beim Äthylen kaum eine Änderung bezüglich des Beginns der Rußbildung und der Höhe der Stoffausbeute. Bei Methan hingegen wurde die Rußabscheidung deutlich verzögert und die Stoffausbeute wesentlich verschlechtert. Versuche mit noch rascherer Strömung wurden zunächst aus Mangel an größeren Methanmengen nicht angestellt; sie sollen den Gegenstand einer späteren Mitteilung bilden.

e) Wirtschaftliche Aussichten. Über die Wirtschaftlichkeit der beschriebenen Arbeitsweise läßt sich bei der Unsicherheit der heutigen Marktlage nichts Bestimmtes aussagen. Ein Vergleich mit der in der Praxis bewährten Luftsalpeterindustrie soll einmal zunächst nur schätzungsweise auf Grund der Vorkriegsverhältnisse angestellt werden[68]. Damals betrug der Marktwert für 1 kg gebundenen Stickstoff in Form von Salpeter, Ammonsulfat oder Kalkstickstoff ungefähr 1 Mk., in Form von Cyanid etwa 5 Mk. Der Selbstkostenpreis für Calciumcarbid war etwa 140 bis 150 Mk. pro Tonne, also ungefähr 15 Pfg./kg. Die Stromkosten hängen sehr stark von den Anlagebedingungen der großen Kraftwerke ab, sie sind für Norwegen als das in dieser Beziehung bevorzugteste Land mit etwa 0,2 Pfg./kWh[69]) veranschlagt worden. Die Luftsalpeterindustrie, der das benötigte Rohmaterial nahezu kostenlos zur Verfügung steht, erzeugt mit einer Kilowattstunde elektrischer Energie 70 bis 75 g Salpetersäure oder etwa 16 g „gebundenen Stickstoff". Dies ergibt 8 kg N für 1 Mk. Stromkosten. Für die Blausäureerzeugung aus Stickstoff und Acetylen mit etwa 50 %iger Ausnutzung des letzteren Gases hätten wir, ohne die vergleichsweise geringen Kosten für die Isolierung des Luftstickstoffs zu berück-



sichtigen, folgenden Ansatz zu machen: Eine Kilowattstunde liefert nach unseren Versuchen maximal etwa 10 g CN' = 5,4 g gebundenen Stickstoffs; das sind bei dem vorerwähnten niedrigen Kraftpreis von 0,2 Pfg./kWh = 2,7 kg N für 1 Mk. Stromkosten. Für 14 kg N als Cyanid sind nach obiger Annahme (50%ige Ausnutzung des C_2H_2) mindestens 64, rund 70 kg Karbid zur Erzeugung des Acetylens erforderlich, also für 1 kg Stickstoff 5 kg Karbid = 75 Pfg.; dies ergibt für 2,7 kg Stickstoff etwa 2 Mk. Carbidkosten. Strom- und Carbidkosten betragen also zusammen rund 3 Mk. für 2,7 kg N oder $^{10}/_9$ = 1,11 Mk. für 1 kg N als Blausäure, gegenüber $^1/_8$ = 0,125 Mk. Stromkosten für 1 kg N als Salpetersäure. Nach dieser Rechnung würde der Marktpreis des Stickstoffs im Luftsalpeter rund das 8fache der Stromkosten betragen, der Marktpreis im Cyanid rund das 4,5fache der Strom- und Carbidkosten. Das für die Blausäureerzeugung anscheinend unvorteilhafte Verhältnis gegenüber dem Luftsalpeter kann aber durch verschiedene Momente zu ihren Gunsten verschoben werden: 1. durch die leichtere Absorbierbarkeit der Blausäure durch Wasser oder Laugen im Verhältnis zu den nitrosen Gasen, wodurch an der entsprechenden Anlage gespart werden kann; 2. durch weitere Wertsteigerung der Blausäure und ihrer Salze im Handel infolge gesteigerter Nachfrage für direkte Verwendung und Weiterverarbeitung auf hochwertige Präparate.

VII. Zusammenfassung aller Versuchsergebnisse.

1. Es wurde die Bildung von Blausäure aus Acetylen und Stickstoff im wassergekühlten Lichtbogen bei Minderdruck untersucht, und zwar mit sehr geringem Azetylengehalt des Gases. Bei gleichbleibender Strömungsgeschwindigkeit (3 l/st) wurden Energieverbrauch des Bogens, Gasdruck und Gaszusammensetzung systematisch variiert. Bei Zumischung von weniger als 2 Vol.-% Acetylen zum Stickstoff fand eine praktisch quantitative Umsetzung des Kohlenwasserstoffs zu Blausäure statt, u. zw. ohne jede Kohleabscheidung. Bei höherem Acetylengehalt im Gase dagegen zerfiel das Acetylen im Lichtbogen teilweise unter Abscheidung kohliger Produkte, wobei die Ausbeute an Blausäure zurückging. Die Energieausbeute betrug entsprechend der kleinen Strömungsgeschwindigkeit nur 0,5 g bis 1,25 g CN'/kWh.

2. Alle übrigen Versuche, welche zur Prüfung der technischen Brauchbarkeit der elektrischen Blausäuresynthese aus Stickstoff und Kohlenwasserstoffen angestellt wurden, sind bei Atmosphärendruck unter Verwendung eines im Magnetfelde rotierenden Hochspannungsbogens mit Gasgeschwindigkeiten von 10, 20, 50 und 100 Liter pro Stunde durchgeführt. Die Zusammensetzung der benützten Gasgemische in den verschiedenen Versuchsreihen war folgende:

A. N_2 mit 1 bis 3% C_2H_2,
B. N_2 mit 1 bis 9% hälftigem C_2H_2-H_2-Gemisch,
C. N_2 mit 1 bis 19% C_2H_2-H_2-Gemisch 1 : 2,
D. N_2-H_2-Gemisch (7 : 3) mit 3 bis 11% C_2H_2,
E. N_2-H_2-Gemisch (1 : 1) mit 4 bis 12% C_2H_2,
F. N_2 mit 1 bis 5,6% C_2H_4,
G. N_2 mit 2 bis 15% CH_4.

Die erhaltenen Energieausbeuten (g CN'/kWh), sowie die Umsetzungsgrade oder Stoffausbeuten (erhaltene Blausäure in Prozenten des angewandten Kohlenwasserstoffs) in ihrer Abhängigkeit vom Kohlenwasserstoffgehalt des Gasgemisches sind durch Kurven dargestellt, ebenso auch der Einfluß der Gasströmungsgeschwindigkeit auf die Ausbeute. Die Versuchsergebnisse liefern ein anschauliches Bild von dem verschiedenen Verhalten der drei einfachsten Vertreter der aliphatischen Kohlenwasserstoffe bei Lichtbogenbehandlung in Gegenwart eines großen Stickstoffüberschusses. Bei relativ langsamer Gasströmung, also heißerem Bogen, setzt sich das am wenigsten zum Rußen neigende Methan in nahezu gleichbleibender Stoffausbeute von etwa 40% zu Blausäure um, unabhängig davon, wie groß innerhalb der Grenzen 2 bis 11 Vol.-% der CH_4-Gehalt des Stickstoffs ist. Äthylen- und Acetylen-Wasserstoffgemische zeigen deutlich ausgeprägte Maxima der Stoffausbeute bei beginnender Rußbildung, bei Zusatz reinen Acetylens zum Stickstoff liegt sogar das Maximum der Stoffausbeute bereits im Gebiet starker Rußabscheidung. Bei rascherer Gasströmung hingegen kehren sich die Verhältnisse um: Die Ausbeuten an Blausäure bleiben bei Verwendung von Methan hinter denen zurück, die mit Äthylen und Acetylen erhalten werden. Auch beim Äthylen verschlechtern sich gegenüber dem Acetylen die Ausbeuten wesentlich, so daß im rasch strömenden Gas zur Erzielung hoher Blausäureausbeuten Acetylen als der geeignetste Kohlenwasserstoff anzusehen ist. Recht günstige Ergebnisse hinsichtlich Energie- und Stoffausbeute, u. zw. ohne Rußbildung, lieferte bei 20-l-Strömung ein Gemisch von 30% Wasserstoff und 70% Stickstoff, dem 7 bis 8% Acetylen zugemischt wurden. Bei sehr rascher Strömung (bis 100-l-Strömung) nähert sich die Energieausbeute der Blausäurebildung aus Gemischen von Acetylen und Wasserstoff mit Stickstoff in großem Überschuß einem Grenzwert, der für die benutzte Apparatur bei etwa 10 bis 11 g CN'/kWh erreicht zu sein scheint.

Karlsruhe i. B., Juli 1921.

1) Vgl. z. B. F. Haber, Thermodynamik technischer Gasreaktionen. München-Berlin 1905, R. Oldenbourg. S. 250/8. F. Foerster, Z.El.Ch. **12**, 535/8 (1906). — 2) s. W. Nernst, Theoret. Chemie, 8.—10. Aufl., 1921, S. 758/60, 773. — 3) Vgl. F. Haber u. A. Koenig, Z.El.Ch. **13**, 725 (1907); **14**, 689 (1908); dieselben u. E. Platou, Z.El.Ch. **16**, 789 (1910); W. Holwech, Z.El.Ch. **16**, 369 (1910). — 4) Z.El.Ch. **12**, 540 (1906). — 5) Vgl. hierzu auch M. Berthelots letzte Arbeiten C.r. **142**,

1451/8 (1906); **144**, 53/5, 354/7 (1907). — 6) vgl. den zusammenfassenden Bericht von Franck, Ph.Z. **22**, 388, 409, 441, 466 (1921). — 7) Vgl. E. Warburg, Z.El.Ch. **27**, 140/1 (1921). — 8) Dies zeigt sich schon an der sichtbaren Strahlung der Entladung, in welcher u. U. die Spektrallinien des einen Gemengteils fehlen. Über das Leuchten gemischter Gase vgl. Winkelmanns Handb. d. Phys., 2. Aufl., **4**, 640 (1905). — 9) W. Nernst, Über die Berechnung chemischer Gleichgewichte aus thermischen Messungen. Göttinger Nachr. (1906) H. 1. — 10) Z.a.Ch. **52**, 299/315 (1907). — 11) Die Berechnung chemischer Affinitäten nach dem Nernstschen Wärmetheorem. Bd. 17 der Herzschen Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Stuttgart 1912, F. Enke. — 12) Nernsts Näherungsgleichung: $\log K_p = -Q/4{,}571\,T + \Sigma\nu\, 1{,}75 \log T + \Sigma\nu\, C$. — 13) l. c. 112. — 14) Nach Abeggs Handb. d. anorg. Chem. III. **2**, 224. v. Wartenberg, dessen Arbeit die Formel entnommen ist, verwendet indessen nicht die Zahl — 3,25 sondern — 2,4. — 15) Ber. **12**, 2153 (1879). — 16) l. c. 113. — 17) l. c. 303ff. — 18) Hier besteht allerdings eine Unklarheit: v. Wartenberg hatte mangels genauer Daten für die chemische Konstante der HCN das Mittel aus zwei Schätzungswerten 4,0 und 4,425, also 4,2 angewandt; Pollitzer erwähnt dies, rechnet aber faktisch mit $C_{HCN} = 4{,}1$. — 19) A. **345**, 353 (1906). — 20) In Abeggs Handb. d. anorg. Chem III. **2**, 230 setzt Weigert $w = 9{,}4$ kcal. — 21) l. c. 107. — 22) l. c. 311. — 23) l. c. 106. — 24) Weigert, Abeggs Handb. d. anorg. Chem. III. **2**, 231. — 25) l. c. 109; diesmal unter stillschweigender Annahme der Berthelotschen C_2H_2-Zerfallswärme. — 26) C.r. **48**, 342 (1859). — 27) Übersetzt in A. **150**, 60 (1869). — 28) Ann. Ch.Ph. **68**, 129 (1860). — 29) J. 31 (1860). — 30) C.r. **144**, 354 (1907). — 31) A. **345**, 353 (1906). — 32) Ann. d. Physik **11**, 604 (1903). — 33) Z.a.Ch. **52**, 301 (1907). — 34) Schall, Löwenstein, Hauff u. Gemmingen, D.R.P. 220354. — 35) C.r. **151**, 1057 (1901). — 36) C.r. **151**, 1328 (1910). — 37) Pr.Roy. **29**, 188 (1879). — 38) l. c. — 39) D.R.P. 263692 und Zus.-Pat. 268277. — 40) A. **150**, 60 (1869). — 41) Z.El.Ch. **9**, 83 (1903). — 42) Ber. **3**, 149 (1870). — 43) Ch.Z. **26**, 70 (1902). — 44) l. c. — 45) Dissertation München (1905). — 46) Z.El.Ch. **17**, 502 (1911). — 47) E.-P. 14855. — 48) D.R.P. 93852. — 49) El.Wd. **40**, 1009 (1902), zit. nach Moldenhauer, Reaktionen des freien Stickstoffs (1920). — 50) El.Ch.Met.Ind. **3**, 472 (1905), zit. nach Abegg, Bd. III. — 51) D.R.P. 285931. — 52) Z.El.Ch. **17**, 761 (1911). — 53) z. B. Jellinek, Physik. Chemie der Gasreaktionen. Muhlert, Industrie der Ammoniak- und Cyanverbindungen. Leipzig 1915. Moldenhauer, Reaktionen des freien Stickstoffs. Berlin 1920. — 54) Frz. Pat. 458546, zit. nach Muhlert, s. o. — 55) Helv. **3**, 663 (1920). — 56) Z.El.Ch. **18**, 735 (1907); Koenig, Dissertation Karlsruhe 1907. — 57) Ber. **47**, 516 (1914); Z.El.Ch. **21**, 281 (1915). — 58) Haber, Koenig und Platou, Z.El.Ch. **16**, 789/96 (1910). — 59) Vgl. Brion, Z.El.Ch. **18**, 761 (1907). — 60) D.R.P. 183041. — 61) D.R.P. 198240, 209959. — 62) l. c. — 63) Eine größere Stabilität des Bogens bei 5000 V Zündspannung wäre durch Anwendung einer Drosselspule an Stelle des Ballastwiderstandes zu erwarten gewesen, es stand uns aber keine zur Verfügung. — 64) Z.El.Ch. **14**, 181/96 (1908). — 65) Ausgearbeitet im hiesigen Institut durch Herrn Dipl.-Ing. K. Ullmann. — 66) 4. Aufl., Bd. I 1. Berlin 1918. — 67) Wie dies auch bei der Synthese der Blausäure aus den Elementen im Starkstrombogen als vorteilhaft erkannt wurde; vgl. D.R.P. 260599 der Chem. Fabrik Griesheim-Elektron mit Dieffenbach und Moldenhauer. — 68) Inzwischen sind bekanntlich nicht nur gewaltige Preissteigerungen, sondern vielfach auch große Preisverschiebungen eingetreten. — 69) Klaudy, Z.El.Ch. **12**, 545 (1906).

BERICHTIGUNG ZUR ABHANDLUNG „TELLUR-BLEILEGIERUNGEN UND TELLUR-ANTIMON-BLEILEGIERUNGEN" IN HEFT 3/4.

Von *M. Dreifuß.*

Statt: da Antimon und Blei eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen bilden, muß es heißen: da auch Antimon und Blei sich in jedem beliebigen Mischungsverhältnisse legieren.

DIE LANDOLTSCHE REAKTION.

EIN VORLESUNGSVERSUCH ZUR DEMONSTRATION DES KINETISCHEN GRUNDGESETZES. ALLGEMEINE FRAGEN DER CHEMISCHEN KINETIK.

Von *Anton Skrabal.*

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz.)

1. Die Vorlesungsversuche von J. Eggert und B. Scharnow[1]) geben mir Veranlassung, auf ein Experiment, das ich vor Jahren im Naturwissenschaftlichen Verein für Steiermark und im Vereine österreichischer Chemiker vorführte, zurückzukommen. In den beiden Vorträgen, über welche nur kurze Berichte erschienen sind[2]), habe ich einen Versuch gebracht, der das kinetische Grundgesetz, wonach die Reaktionsgeschwindigkeit potenzierten Konzentrationen proportional ist, in sehr anschaulicher Weise darzutun gestattet. Über diesen an der Hand der Landoltschen Reaktion durchführbaren Versuch will ich zunächst berichten.

Daran anschließend soll die Landoltsche Reaktion selbst besprochen werden, und zwar auf Grund neuer Messungen, bei deren Durchführung mir die ausgezeichneten Arbeiten von Eggert[3]) als Vorlage dienten. Ihr Ergebnis ist die Zurückführung der Landoltschen Reaktion auf ein System von Folgewirkungen, das es ermöglicht, die Reaktionszeiten über den ganzen untersuchten großen Bereich der variablen Konzentration vorauszuberechnen.

Zum Schluß will ich mich mit den Geschwindigkeitskoeffizienten dieser Stufenfolge im besonderen, der chemischen Reaktionen im allgemeinen hinsichtlich ihrer Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen befassen. Es handelt sich hier um vorläufige Resultate einer langjährigen Beschäftigung mit den Problemen der chemischen Kinetik. Ich nehme dabei Gelegenheit, auf einige während der Kriegsjahre in fremdländischen, mir unzugänglichen Zeitschriften er-

schienenen Arbeiten zu sprechen zu kommen, die mit dem Ergebnis meiner eigenen Arbeiten Bezug haben. Soweit ich bisher in diese nichtdeutschen Arbeiten Einsicht nehmen konnte, verdanke ich dies der freundlichen Vermittlung des Van't Hoff-Laboratoriums in Utrecht.

2. Vorlesungsversuche zur Demonstration der Gesetze der chemischen Kinetik sind vielfach vorgeschlagen worden. Sie genügen jedoch nicht den Anforderungen, die man an ein Vorlesungsexperiment hinsichtlich Einfachheit, Durchsichtigkeit, Anschaulichkeit und Zuverlässigkeit mit Fug und Recht stellen darf. Was Anschaulichkeit, Schärfe der Erscheinung, sowie das Moment der Überraschung anbelangt, steht die Landoltsche Reaktion[4]) an erster Stelle. In ihrer bekannten Ausführungsform entbehrt sie jedoch als eine Folgewirkung der Einfachheit und Durchsichtigkeit.

Die zu demonstrierende Reaktion soll eine einfache Reaktion sein und einem einfachen Zeitgesetze unterliegen. Sie soll ferner mit konstanter Geschwindigkeit verlaufen. Die Reaktionsgeschwindigkeit braucht alsdann nicht mehr durch einen Differentialquotienten definiert zu werden, sondern kann durch den Quotienten

$$\text{Reaktionsgeschw.} = \frac{\text{Länge der Reaktionsbahn}}{\text{Reaktionszeit}}$$

dargestellt werden[5]). Wie beim fahrenden Eisenbahnzug oder beim laufenden Pferde kann man die Geschwindigkeit aus einer Bahnstrecke und der zur Zurücklegung der letzteren erforderlichen Zeit ermitteln. Die Konstanz der Geschwindigkeit ist gegeben, wenn die gemessene Bahnstrecke im Verhältnis zur Gesamtlänge der Bahn klein ist. Die Reaktionszeit, in ihrer Abhängigkeit von der Länge der Reaktionsbahn und der konstanten Reaktionsgeschwindigkeit, zeigt dann die Gleichung:

$$\text{Reaktionszeit} = \frac{\text{Länge der Reaktionsbahn}}{\text{Reaktionsgeschwindigkeit}}.$$

Alle diese Forderungen lassen sich an der Landoltschen Reaktion verwirklichen. Die Art der Reaktionsfolge beim Zusammengießen von Jodsäure, schweflige Säure und Stärke hat Landolt selbst einwandfrei gedeutet. In der Ionenschreibweise nimmt die Stufenfolge die Form an:

$$JO_3' + 3\,SO_3'' \rightarrow J' + 3\,SO_4'' \quad \ldots \quad (1)$$
$$JO_3' + 6\,H^{\cdot} + 5\,J' \rightarrow 3\,J_2 + 3\,H_2O \quad \ldots \quad (2)$$
$$3\,J_2 + 3\,SO_3'' + 3\,H_2O \rightarrow 6\,J' + 6\,H^{\cdot} + 3\,SO_4'' \quad (3)$$

Von diesen drei Vorgängen leitet der erste die Reaktion ein, ihm folgen die beiden anderen auf dem Fuße. Sowie SO_3'' nach (1) und (3) verbraucht ist, erfolgt die eindrucksvolle Bläuung der bisher farblosen Lösung. Selbstredend ist dieser „Landolteffekt“ nur dann zu beobachten, wenn Jodat gegenüber Sulfit im Überschuß genommen wird.

Von den drei Vorgängen bestimmen (1) und (2) das Tempo, während (3) unter allen Verhältnissen so gut wie momentan verläuft. Setzt man dem Reaktionsgemisch von vornherein so viel Jodid hinzu, daß (1) gegenüber (2) langsam geht, so bestimmt (2) allein das Tempo. Die Reaktion (1) wird hierdurch ausgeschaltet und alles Sulfit allein nach (2) und (3) oxydiert. Für die Geschwindigkeit dieser Oxydation, die der Reaktionszeit verkehrt proportional ist, gilt dann entsprechend den Messungen von S. Dushman[6]) das Zeitgesetz[7]):

$$\text{Reaktionsgeschw.} = \text{prop.}\ [JO_3'][H^{\cdot}]^2[J']^2 \quad (4)$$

während der Bruttovorgang der gleiche bleibt, denn die Addition von (2) und (3) gibt (1).

Weil der Landolteffekt erst dann eintritt, wenn alles Sulfit wegoxydiert ist, so entspricht die Menge des letzteren der Länge der Reaktionsbahn, die bis zur Bläuung durchlaufen werden muß, also

$$\text{Länge der Reaktionsbahn} = [SO_3''] \quad . \; . \; (5)$$

und nach Einsetzung von (4) und (5) in die Gleichung für die Reaktionszeit:

$$\text{Reaktionszeit} = \text{prop.}\ \frac{[SO_3'']}{[JO_3'][H^{\cdot}]^2[J']^2} \quad . \; (6)$$

Bis zum Augenblick der Bläuung ist (1) der Bruttovorgang und die Konstanz der Reaktionsgeschwindigkeit ist gegeben, wenn die Anfangskonzentrationen von Jodat und Jodid, gemessen an den stöchiometrischen Verhältnissen der Bruttogleichung (1), groß gegenüber der Anfangskonzentration des Sulfits sind.

Soll die Reaktion bei großem $[J']$ und $[JO_3']$ meßbar sein, so muß $[H^{\cdot}]$ entsprechend verringert werden. Zweckmäßig wendet man einen Essigsäure-Acetat-Puffer an. Für letzteren gilt

$$[H^{\cdot}] = \text{prop.}\ \frac{[HA]}{[A']} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; (7)$$

wenn [HA] die Konzentration der Essigsäure und [A'] die des Acetats ist.

Die Bedingungen müssen derart gewählt werden, daß die Reaktionszeit nicht zu groß, aber auch nicht zu klein ist. Bei langer Reaktionsdauer ist die Zeitmessung darum ungenau, weil die Bläuung nicht plötzlich, sondern allmählich erfolgt. Sie erfolgt überdies nicht gleichmäßig durch die ganze Reaktionsflüssigkeit, sondern in Schlieren, was offenbar auf unvollkommene Durchmischung zurückzuführen ist, denn das Bild der Schlieren ist das gleiche wie das der Brechungsschlieren, wie man solche bei ungenügender Durchrührung zweier Flüssigkeiten von verschiedenem Lichtbrechungsvermögen wahrnehmen kann. Die Reaktionsdauer soll aber auch nicht so kurz sein, daß ihr gegenüber die zum Zusammengießen und Durchmischen erforderliche Zeit nicht mehr zu vernachlässigen ist. Letztere ist um so größer, je größer das Volumen der Reaktionslösung ist. Eggert ist nicht über 100 ccm, ich bin nicht über 200 ccm hinausgegangen. Geeignete Reaktionszeiten liegen

in dem Intervall von 10 bis 100 Sekunden, und wenn die Messungen genauer sein sollen, dürfen diese Grenzen nicht wesentlich überschritten werden. Zur Zeitmessung bediente ich mich eines auf Sekundentempo eingestellten Metronoms.

3. Ich gebe nunmehr den Vorlesungsversuch in Tabellenform wieder.

Tabelle 1.
Volumen 200 ccm.

Nr.	0,0̇1 $NaHSO_3$	0,5 KJ	0,05 KJO_3	0,5 NaA	0,5 HA	°C	T
1	10	20	10	10	20	19	24
2	10	20	10	10	20	19	24
3	**20**	20	10	10	20	19	47
4	10	20	**20**	10	20	19	12
5	10	**40**	10	10	20	19	7
6	10	20	10	10	**40**	19	6
7	10	20	10	10	20	**29**	19

Die Konzentration der benutzten Lösungen ist in „Molaritäten", also in Grammformelgewichten pro Liter angegeben. Beispielsweise bedeutet 0,05 KJO_3, daß $0{,}05 \times 214 = 10{,}7$ g Kaliumjodat auf einen Liter gelöst wurden. Die Essigsäure wurde durch titrimetrische Einstellung, die übrigen Lösungen durch Einwägung und Auflösung der reinen Salze bereitet. Alle Lösungen, mit Ausnahme der des Bisulfits, sind genügend haltbar. Die Bisulfitlösung ändert rasch ihren Titer, was jedoch nichts zur Sache hat, wenn es sich bei den Reaktionszeiten T nur um relative Zeiten handelt. Die zu den Versuchen der Tabelle 1 benutzte Bisulfitlösung war einige Tage alt, ihre Molarität ist daher nur beiläufig 0,01, was durch einen Punkt oberhalb der Ziffer zum Ausdruck gebracht ist. Mit einer frisch bereiteten Lösung würden alle Reaktionszeiten entsprechend größer gefunden worden sein.

Bisulfit und Jodid wurden in den angegebenen Mengen (in ccm) mit Pipetten den Vorratsflaschen entnommen, in einen Meßzylinder gebracht, mit etwas Stärkelösung versetzt, und auf 100 ccm aufgefüllt (Lösung A). Jodat, Acetat und Essigsäure wurden in einen zweiten Meßzylinder hineinpipettiert und gleichfalls auf 100 ccm aufgefüllt (Lösung B). Die Lösung B wurde dann in ein Becherglas gegossen, das Metronom in Gang gesetzt und die Sekundenschläge bis zum Eintritt der Bläuung gezählt, nachdem zur Nullzeit Lösung A rasch zur Lösung B ins Becherglas gebracht und hierauf sofort der Inhalt des letzteren durch Schwenken vermischt wurde. Nach eingetretener Bläuung wurde die Temperatur gemessen. Da die Wärmetönung der Reaktion eine geringe, die Verdünnung eine große ist, ist die derart gefundene Temperatur nicht merklich verschieden von der ursprünglichen Temperatur der Lösungen A und B.

Bei Versuch 7, der dem Temperatureinfluß gilt, wurde, nach dem Vorgange von Nernst[8]), die Lösung B im Becherglas über einer Flamme auf eine um 20° höhere Temperatur gebracht, so daß nach dem Zusammengießen von A und B eine Temperatursteigerung von 10° resultierte.

Versuch 1 ist der Grundversuch. Zur Demonstration der Reproduzierbarkeit dient Versuch 2, der eine Wiederholung des Grundversuches ist. Zur deutlichen Hervorhebung der gegenüber dem Grundversuch geänderten Bedingungen sind letztere in den folgenden Versuchen durch Fettdruck hervorgehoben. Versuch 3 lehrt, daß Verdopplung der Bisulfitkonzentration, der Verdopplung der Bahnlänge entsprechend, eine Verdopplung der Reaktionszeit oder Laufzeit T nach sich führt. Versuch 4, 5 und 6 zeigen den Einfluß einer Verdopplung von $[JO_3']$, $[J']$ und $[H^{\cdot}]$ auf die Geschwindigkeit und damit auch auf die Reaktionzeit. Verdopplung von $[JO_3']$ bedingt Verdopplung, Verdopplung von $[J']$ bzw. $[H^{\cdot}]$ Vervierfachung der Geschwindigkeit. Selbst die Feinheiten des Zeitgesetzes — die Potenz von $[J']$ ist etwas kleiner als die von $[H^{\cdot}]$ — kommen in der Reaktionszeit zum Ausdruck. Endlich lehrt der letzte Versuch, daß eine Erhöhung der Temperatur um 10° die Geschwindigkeit im Verhältnis $24 : 19 = 1{,}3$ vergrößert.

Der Vergleich mit dem Pferderennen ist naheliegend. Das Zusammengießen der beiden Flüssigkeiten entspricht dem Start, die Bläuung dem Ziele, die zwischen Start und Ziel verstreichende Zeit der Laufzeit. Die Menge des Sulfits entspricht der Länge der Bahn. Die Reaktion (2) ist das in den einzelnen Versuchen mit konstanter Geschwindigkeit laufende Pferd. Die Versuche zeigen die Abhängigkeit der Laufzeit von der Bahnlänge und der Geschwindigkeit des Pferdes. Letztere wird gesetzmäßig beeinflußt durch die Konzentrationen von JO_3', J', $H^{\cdot}$ und die Temperatur.

4. Wir gehen nunmehr zur Landoltschen Reaktion selbst, zur Reaktionsstufenfolge (1), (2), (3) über. Weil (3) unter allen Verhältnissen so gut wie momentan erfolgt, ist diese Reaktion der Erforschung nicht zugänglich. Ihr Zeitgesetz ist alsdann aber auch belanglos für das Phänomen, und wir können die Stufenfolge wie eine solche von nur zwei Folgereaktionen (1) und (2) behandeln. Aufgabe ist es, die Konstanten K_1 und K_2 und die beiden Zeitgesetze der Folgewirkung zu ermitteln.

Als zweistufige Reaktion ist die Landoltsche Reaktion mit der stufenweisen Verseifung eines Diesters vergleichbar. Analog wie wir durch Reindarstellung und Verseifung des Halbesters die zweite der Stufenreaktionen isolieren können, haben wir im vorhergehenden durch Anwendung eines entsprechenden Jodidüberschusses die Reaktion (2) isoliert und das Dushmansche Zeitgesetz (4) bestätigt gefunden.

Nicht isolieren können wir die Reaktion (1), analog wie wir die Verseifung eines Diesters nach der ersten Verseifungsstufe allein nicht durchführen können. Reaktion (1) vermögen wir demnach nur in einer Folgewirkung zu studieren. Die Ermittlung des Zeitgesetzes der Reaktion (1) ist daher rechnerisch notwendig eine schwierigere Aufgabe als die des Zeitgesetzes der Reaktion (2).

Zur Vereinfachung wählen wir $[H^{\cdot}]$ so groß, daß es unbeschadet der Bildung von Sulfat (Anion einer stärkeren Säure) aus Sulfit (Anion einer schwächeren Säure) als konstant angenommen werden kann. Zur weiteren Vereinfachung machen wir auch $[JO_3']$ groß und konstant. Die Geschwindigkeitskoeffizienten der beiden Reaktionen, die wir mit k_1 und k_2 bezeichnen wollen, enthalten dann die konstante Wasserstoffionkonzentration und Jodatkonzentration. Damit der Einfluß der Reaktion (1) auf die Reaktionsdauer möglichst groß wird, wählen wir außerdem die Anfangskonzentration von Jodid gleich Null.

Am naheliegendsten ist die Annahme, daß auch unter den gegenüber den Versuchen der Tabelle 1 abgeänderten Reaktionsbedingungen die Reaktion (2) dem Dushmanschen Zeitgesetze, wonach die Geschwindigkeit dieser Reaktion nahezu der zweiten Potenz von Jodion proportional ist, gehorcht. Alsdann lautet die Differentialgleichung der Folgewirkung

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a - x) + k_2 x^2 \quad . \; . \; . \quad (8)$$

wo a die Anfangskonzentration von Sulfit und x die Umsatzvariable, also das zur Zeit t verbrauchte Sulfit oder gebildete Jodid bedeuten, denn bis zum Umschlag verläuft Reaktion (1) als Bruttovorgang. Dem Ansatz liegt die weitere Annahme zugrunde, daß die Geschwindigkeit von (1) der Sulfitkonzentration proportional und von der Jodidkonzentration unabhängig ist.

Die Integration von (8) ergibt

$$t = \frac{1}{\sqrt{k_1 (k_1 - 4 k_2 a)}} \ln \frac{x [k_1 - \sqrt{k_1 (k_1 - 4 k_2 a)}] - 2 k_1 a}{x [k_1 + \sqrt{k_1 (k_1 - 4 k_2 a)}] - 2 k_1 a} \quad . \quad (9)$$

oder nach Einführung von $x = a$ und $t = T$ als die Beziehungen für den Umschlagspunkt:

$$T = \frac{1}{\sqrt{k_1 (k_1 - 4 k_2 a)}} \ln \frac{k_1 + \sqrt{k_1 (k_1 - 4 k_2 a)}}{k_1 - \sqrt{k_1 (k_1 - 4 k_2 a)}} \quad . \; . \; . \quad (10)$$

Diese Gleichungen hat bereits Eggert abgeleitet. Er hat aber hauptsächlich mit den Gleichungen

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a - x) + k_2 x, \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (11)$$

$$t = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln \left[1 + \frac{x (k_2 - k_1)}{k_1 a} \right], \; . \quad (12)$$

$$T = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln \frac{k_2}{k_1} \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (13)$$

operiert, welchen die Annahme zugrunde liegt, daß die Geschwindigkeit der Reaktion (2) der ersten Potenz von Jodion proportional ist. Eggert motiviert diese von den Dushmanschen Ergebnissen abweichende Annahme damit, daß die Jodid-Jodatreaktion in anderen Konzentrationsgebieten sehr wohl auch einem anderen Zeitgesetze unterliegen könne.

Hierzu möchte ich bemerken, daß ich bereits vor längerer Zeit und wiederholt experimentell gezeigt habe[9]), daß die chemischen Reaktionen einem „Zeitgesetzwechsel" unterliegen, daß sowohl die Konstante als auch die Ordnung einer Reaktion beim Übergang in andere Konzentrationsgebiete sich ändern können. Speziell hinsichtlich der Jodid-Jodatreaktion in ihrem Zusammenhang mit den übrigen Halogenid-Halogenatreaktionen habe ich bemerkt, daß unter anderen Geschwindigkeits- und Konzentrationsverhältnissen als den Dushman vorgelegenen die Potenz von $[J']$ sehr wohl auch die erste sein könnte[10]). Darüber muß aber das Experiment entscheiden. Der Frage, ob Gleichung (10) oder Gleichung (13) den Tatsachen besser gerecht wird, gelten die folgenden Versuche (Tabelle 2).

Tabelle 2.

Serie	Nr.	0,01 $NaHSO_3$	0,05 KJO_3	0,1 HCl	Vol.	°C	T
I	1	10	10	10	100	15,5	25
I	2	**20**	10	10	100	15,5	19
I	3	10	**20**	10	100	15,5	13
I	4	10	10	**20**	100	15,5	9,5
II	1	10	10	25	200	18	39
II	2	**20**	10	25	200	18	31
II	3	10	**20**	25	200	18	20
II	4	10	10	**50**	200	18	13
II	5	10	10	25	200	**28**	29
III	1	10	10	10	100	18	19,5
III	2	**20**	10	10	100	18	15
III	3	10	**20**	10	100	18	11
III	4	10	10	**20**	100	18	8
III	5	10	10	10	100	**28**	15
IV	1	5	5	5	100	18	124
IV	2	**10**	5	5	100	18	94
IV	3	5	**10**	5	100	18	64
IV	4	5	5	**10**	100	18	52
IV	5	5	5	5	100	**28**	92
V	1	5	10	5	100	17	66
V	2	**10**	10	5	100	17	49
V	3	5	**20**	5	100	17	34
V	4	5	10	**10**	100	17	27
VI	1	5	10	20	200	17	70
VI	2	**15**	10	20	200	17	47
VI	3	5	**30**	20	200	17	24
VI	4	5	10	**60**	200	17	10

5. Die Versuchsanordnung ist wieder dieselbe wie bei den Versuchen der Tabelle 1. Die Versuche einer Serie gehören zusammen. Sie wurden zur selben Zeit und mit derselben Bisulfitlösung angestellt, die Reaktionszeiten der Versuche einer Serie sind untereinander vergleichbar. Die Volumen der Lösungen A (Bisulfit) und B (Jodat + Salzsäure) waren gleich. Das Gesamtvolumen von A und B findet sich in der Tabelle angeführt. Der erste Versuch einer jeden Serie ist wieder der Grundversuch. In den folgenden Versuchen sind die Bedingungen (Konzentrationen und Temperatur) gegenüber dem Grundversuch systematisch variiert.

Zunächst ist ersichtlich, daß die Reaktionszeit von der Anfangskonzentration a des Sulfits nicht unabhängig ist. Die Verdoppelung von a verkürzt die Reaktionszeit, und zwar bei allen Versuchen der Serien I bis V ungefähr im Verhältnis $T_1 : T_2 = 1{,}3$, die Verdreifachung von a (Serie VI) im Verhältnis $T_1 : T_2 = 1{,}5$. Nach Formel (13) müßte die Reaktionszeit T von a unabhängig sein. Diese Formel trägt demnach dem Sachverhalt nicht Rechnung. Hingegen steht die Formel (10) insofern im Einklang mit dem Experiment, als nach (10) T von a nicht unabhängig ist.

Auch Eggert hat gefunden, daß T in geringer Weise von a abhängig ist, ist aber auf die Überprüfung der Formel (10) nicht näher eingegangen, sondern hat sich vielmehr ganz der durch bestechende Einfachheit ausgezeichneten Theorie der Formel (13) zugewendet, in welcher er eine weitgehende Annäherung an die Wirklichkeit erblickt.

Wir wollen hier den Ansatz (8) und sein Integral näher untersuchen. Weil 2 als Potenz von x eine größere Wahrscheinlichkeit hat als 1, wollen wir annehmen, daß auch hinsichtlich der übrigen Reaktionspartner die Jodid-Jodatreaktion unter den Bedingungen der Versuche der Tabelle 2 demselben Zeitgesetz unterliegt wie unter den Bedingungen der Versuche der Tabelle 1. Dann gilt für die Konstante k_2 der Differentialgleichung (8):

$$k_2 = [JO_3'][H^\cdot]^2 K_2 , \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

wo $[JO_3']$ und $[H^\cdot]$ die konstanten Konzentrationen von Jodat und Wasserstoffion bedeuten.

Alsdann läßt sich zeigen, daß für die Konstante k_1 der Sulfit-Jodatreaktion (1) gelten muß:

$$k_1 = [JO_3'][H^\cdot] K_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

Sind dann a, $[JO_3']$, $[H^\cdot]$ die Konzentrationen, k_1 und k_2 die Konstanten für den Grundversuch, so sind die Konzentrationen und Konstanten für die Versuche einer Serie:

a,	$[JO_3']$,	$[H^\cdot]$,	k_1,	k_2	(Versuch 1),
n a,	$[JO_3']$,	$[H^\cdot]$,	k_1,	k_2	(Versuch 2),
a,	$n[JO_3']$,	$[H^\cdot]$,	$n k_1$,	$n k_2$	(Versuch 3),
a,	$[JO_3']$,	$n[H^\cdot]$,	$n k_1$,	$n^2 k_2$	(Versuch 4).

Setzt man diese Werte in die Gleichung (10) für die Reaktionszeit ein, und bezeichnet der Index von T die Versuchsnummer, so wird:

$$T_1 = \frac{1}{\sqrt{k_1(k_1 - 4k_2a)}} \ln \frac{k_1 + \sqrt{k_1(k_1-4k_2a)}}{k_1 - \sqrt{k_1(k_1-4k_2a)}},$$

$$T_2 = \frac{1}{\sqrt{k_1(k_1 - 4nk_2a)}} \ln \frac{k_1 + \sqrt{k_1(k_1-4nk_2a)}}{k_1 - \sqrt{k_1(k_1-4nk_2a)}},$$

$$T_3 = \frac{1}{n\sqrt{k_1(k_1 - 4k_2a)}} \ln \frac{k_1 + \sqrt{k_1(k_1-4k_2a)}}{k_1 - \sqrt{k_1(k_1-4k_2a)}} = \frac{1}{n} T_1,$$

$$T_4 = \frac{1}{n\sqrt{k_1(k_1 - 4nk_2a)}} \ln \frac{k_1 + \sqrt{k_1(k_1-4nk_2a)}}{k_1 - \sqrt{k_1(k_1-4nk_2a)}} = \frac{1}{n} T_2,$$

oder

$$\frac{T_1}{T_3} = \frac{T_2}{T_4} = n \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

Der Überprüfung dieser Relation (16) dient folgende Zusammenstellung:

Serie	$T_1 : T_3 = n$	$T_2 : T_4 = n$	n
I	25 : 13 = 1,9	19 : 9,5 = 2,0	2
II	39 : 20 = 2,0	31 : 13 = (2,4)	2
III	19,5 : 11 = 1,8	15 : 8 = 1,9	2
IV	124 : 64 = 1,9	94 : 52 = 1,8	2
V	66 : 34 = 2,0	49 : 27 = 1,8	2
VI	70 : 24 = 2,9	47 : 10 = (4,7)	3.

Berücksichtigt man die unvermeidlichen Versuchsfehler, ferner den Umstand, daß unsere Voraussetzung — Konstanz von $[JO_3']$ und $[H^\cdot]$ — nur annähernd erfüllt ist, und schließlich, daß die Potenz von $[J']$ nach Dushman nicht genau gleich 2, sondern merklich kleiner (1,8 bis 1,9) ist, so ist die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment als eine sehr gute zu bezeichnen.

Eine wesentliche Abweichung zeigen nur die in der Zusammenstellung geklammerten Werte $T_2 : T_4$ der Serie II (2,4 gegen 2) und VI (4,7 gegen 3). Sie leiten sich von den Versuchen II, 4 und VI, 4 her, bei welchen die Konzentration der Salzsäure am größten ist. Hieraus ist zu schließen, daß die Wirkung hoher HCl-Konzentrationen, die über die Wirkung des $H^\cdot$-Ions hinausgeht, auf eine spezifische Wirkung des Chlorions zurückzuführen ist. Das erinnert sehr lebhaft an die Verhältnisse, die bei den Halogenid-Halogenatreaktionen ganz allgemein zu gelten scheinen[11]. Beispielsweise hat W. C. Bray für die Oxydation von Jodion durch Chloration bei Gegenwart von Chlorion die Gleichung gefunden:

$$\frac{d[J_2]}{dt} = [ClO_3'][H^\cdot]^2 \{k[J'] + k'[Cl']\},$$

die einer Nebenwirkung entspricht und bei kleinen Werten von $k'[Cl']$ gegenüber $k[J']$ in ein einfaches Zeitgesetz übergeht.

Analog mag auch die Jodid-Jodatreaktion durch Chlorion in einer Nebenreaktion beschleunigt werden. In der Tat hat A. Thiel[12]) hinsichtlich der Wirkung der einzelnen Säuren bei der Landoltschen Reaktion in der Reihenfolge Schwefelsäure ⟶ Salpetersäure ⟶ Salzsäure ⟶ Bromwasserstoffsäure eine Zunahme feststellen können. Die geringe Zunahme von der Schwefelsäure zur Salpetersäure wird vielleicht in dem verschiedenen Dissoziationsgrad ihre ausreichende Erklärung finden, dagegen kann die ganz unverhältnismäßige Zunahme HNO_3 ⟶ HCl ⟶ HBr nur auf eine spezifische Wirkung von Chlorion und Bromion zurückzuführen sein.

Daß bei hoher Salzsäurekonzentration auch in qualitativer Hinsicht etwas Besonderes los ist, zeigt eine Beobachtung, die bei Versuch VI, 4 gemacht wurde. Die Reaktion gab einen kräftigen Blaublitz, die Bläuung verblaßte aber sehr rasch, um schließlich ganz zu verschwinden, ein Zeichen, daß hier das Jod sehr wahrscheinlich zu einer höheren Oxydationsstufe weiter oxydiert wird.

Die nähere Untersuchung dieser Erscheinung und des Zeitverlaufes der Landoltschen Reaktion bei Gegenwart reichlicher Mengen von Cl' und Br' würde zu weit geführt haben. Ich möchte hierauf in einer folgenden Arbeit zurückkommen.

Nach dem Ausfall unserer Messungen sind für die separierten Reaktionen (1) und (2) des Landoltschen Schemas folgende Zeitgesetze wahrscheinlich:

$$\frac{-d[JO_3']}{dt} = K_1 [SO_3''][JO_3'][H^{\cdot}], \quad . \quad (17)$$

$$\frac{-d[JO_3']}{dt} = K_2 [J']^2 [JO_3'][H^{\cdot}]^2 \quad . \quad . \quad (18)$$

Was den Temperatureinfluß anbelangt, so geben alle Versuche der Tabelle 2 ungefähr übereinstimmend:

$$\frac{T_1}{T_5} = \frac{39}{29} = \frac{19{,}5}{15} = \frac{124}{92} = 1{,}3 .$$

Bezeichnet man den Temperaturquotienten der Reaktionsgeschwindigkeit für zwei um 10^0 auseinanderliegende Temperaturen wie üblich mit Q_{10}, so ist das Q_{10} der Reaktion (2), das wir mit $Q_{10(2)}$ bezeichnen wollen, in einer Essigsäure-Acetatlösung nach den Messungen der Tabelle 1 $Q_{10(2)} = 1{,}3$. Wie später noch dargetan werden wird, ändert sich dieser Wert nur unwesentlich, wenn die Jodid-Jodatreaktion in einer mineralsauren Lösung verläuft. Hieraus und aus dem obigen Befund $T_1 : T_5 = 1{,}3$ für die Folgewirkung ergibt sich, daß auch das Q_{10} der Reaktion (1) den Wert 1,3 haben muß. Denn dann, und nur dann, wenn K_1 und K_2 bzw. k_1 und k_2 denselben Temperaturquotienten haben, wenn also

$$Q_{10(1)} = Q_{10(2)} = Q_{10}, \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

folgt aus Gleichung (10):

$$T_1 = \frac{1}{\sqrt{k_1(k_1 - 4k_2a)}} \ln \frac{k_1 + \sqrt{k_1(k_1 - 4k_2a)}}{k_1 - \sqrt{k_1(k_1 - 4k_2a)}},$$

$$T_5 = \frac{1}{Q_{10}\sqrt{k_1(k_1 - 4k_2a)}} \ln \frac{k_1 + \sqrt{k_1(k_1 - 4k_2a)}}{k_1 - \sqrt{k_1(k_1 - 4k_2a)}},$$

und daher die einfache Relation:

$$Q_{10} = \frac{T_1}{T_5} = 1{,}3 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (20)$$

6. Die Zeitgesetze (17) und (18) sollen noch für den Fall überprüft werden, daß dem Reaktionsgemisch bei konstantem $[JO_3']$ und $[H^{\cdot}]$ von vornherein Jodid zugesetzt wird. Gleichung (8) geht dann über in

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) + k_2(b + x)^2, \quad . \quad (21)$$

wo b die Anfangskonzentration des Jodids ist. Hieraus folgt durch Integration

$$t = \frac{1}{\sqrt{k_1[k_1 - 4k_2(a+b)]}} \ln \frac{(k_1 - 2bk_2)x - x\sqrt{k_1[k_1 - 4k_2(a+b)]} - 2(k_1a + k_2b^2)}{(k_1 - 2bk_2)x + x\sqrt{k_1[k_1 - 4k_2(a+b)]} - 2(k_1a + k_2b^2)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (22)$$

und ferner

$$T = \frac{1}{\sqrt{k_1[k_1 - 4k_2(a+b)]}} \ln \frac{k_1a + 2k_2ab + 2k_2b^2 + a\sqrt{k_1[k_1 - 4k_2(a+b)]}}{k_1a + 2k_2ab + 2k_2b^2 - a\sqrt{k_1[k_1 - 4k_2(a+b)]}} \quad (23)$$

Es ist ersichtlich, daß für $b = 0$ Gleichung (23) in Gleichung (10) übergeht.

Zur Überprüfung von (23) wurden die Messungen der Tabelle 3 gemacht.

Tabelle 3.

Serie	Nr.	0,01 $NaHSO_3$	0,001 KJ	0,005 KJ	0,05 KJO_3	0,1 HCl	Vol.	°C	T
I	1	5	2	—	10	10	100	17	25
"	2	**10**	**4**	—	10	10	"	"	17
"	3	5	2	—	**20**	10	"	"	13
"	4	5	2	—	10	**20**	"	"	8
II	1	5	10	—	10	10	200	15	100
"	2	**10**	**20**	—	10	10	"	"	75
"	3	5	10	—	**20**	10	"	"	58
"	4	5	10	—	10	**20**	"	"	39
III	1	5	20	—	10	10	200	15	68
"	2	**10**	**40**	—	10	10	"	"	42
"	3	5	20	—	**20**	10	"	"	36
"	4	5	20	—	10	**20**	"	"	22
IV	1	5	—	2	10	10	100	16	13
"	2	**10**	—	**4**	10	10	"	"	8
"	3	5	—	2	**20**	10	"	"	7
"	4	5	—	2	10	**20**	"	"	4

Gegenüber dem Grundversuch sind die Konzentrationen und Konstanten in folgender Weise verändert:

a,	b,	$[JO_3']$,	$[H^{\cdot}]$,	k_1,	k_2	(Versuch 1)
na,	nb,	$[JO_3']$,	$[H^{\cdot}]$,	k_1,	k_2	(Versuch 2)
a,	b,	$n[JO_3']$,	$[H^{\cdot}]$,	nk_1,	nk_2	(Versuch 3)
a,	b,	$[JO_3']$,	$n[H^{\cdot}]$,	nk_1,	n^2k_2	(Versuch 4)

Setzt man diese Werte in gleicher Weise wie vorhin, aber diesmal in die Gleichung (23), so resultieren wieder vier Gleichungen für die Reaktionszeiten T_1, T_2, T_3, T_4, aus denen sich ergibt:

$$\frac{T_1}{T_3} = \frac{T_2}{T_4} = n \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (24)$$

Der Überprüfung von (24) dient die Zusammenstellung:

Serie	$T_1 : T_3 = n$	$T_2 : T_4 = n$	n
I	25 : 13 = 1,9	17 : 8 = 2,1	2
II	110 : 58 = 1,9	75 : 39 = 1,9	2
III	68 : 36 = 1,9	42 : 22 = 1,9	2
IV	13 : 7 = 1,9	8 : 4 = 2,0	2

Unsere Annahmen (17) und (18) über die Form der beiden Zeitgesetze führen in ihren Folgerungen zu Gleichungen, die das Experiment bestätigt.

7. Die Theorie von Eggert liefert für die Bedingungen der Tabelle 3 nachstehende ebenfalls von Eggert gegebene Gleichungen:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) + k_2(b + x)$$

$$t = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln \left[1 + \frac{x(k_2 - k_1)}{a k_1 + b k_2}\right]$$

$$T = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln \left[1 + \frac{k_2 - k_1}{k_1 + \frac{b}{a} k_2}\right] \qquad (25)$$

Die Gleichung (25) fordert, daß die Vervielfachung von Sulfit und Jodid ohne Einfluß auf die Reaktionszeit ist. In der Bezeichnungsweise unserer Tabelle 3 soll also $T_1 : T_2 = 1$ gefunden werden. Tatsächlich wurde gefunden:

Serie	I	II	III	IV
$T_1 : T_2$	1,5	1,5	1,6	1,6

ein Ergebnis, das von theoretischem Werte 1 sehr stark abweicht. In der Tat ergibt die Vervielfachung von Sulfit und Jodid unter allen Verhältnissen eine wesentliche Beschleunigung der Reaktion oder Verkürzung der Reaktionszeit.

Die Gleichung (25) ist der wundeste Punkt der Eggertschen Theorie. Weil Vermehrung von Sulfit die Reaktionszeit ebensowohl verkürzen (Tabelle 2) als auch verlängern kann (Tabelle 1), muß es notwendig Bedingungen geben, wo die Reaktionszeit von der Sulfitkonzentration ungefähr unabhängig ist. Unter diesen Bedingungen kann die Eggertsche Gleichung (13) über einen nicht sehr weiten Bereich als beiläufiger Ausdruck des Sachverhaltes gelten. Dagegen muß Gleichung (25) unter allen Verhältnissen versagen. Die weitgehende Anwendung der Eggertschen Theorie, insbesondere auch auf die Analogen der Landoltschen Reaktion, ist daher einigermaßen bedenklich.

8. Wir haben, nachdem wir die Form der Zeitgesetze der Reaktionen (1) und (2) festgestellt haben, noch die numerischen Werte der Konstanten K_1 und K_2 zu ermitteln. Insbesondere werden wir festzustellen haben, ob das K_2 unter den Bedingungen der Landoltschen Reaktion denselben Wert hat wie die von Dushman gemessene Konstante der Jodid-Jodatreaktion.

Für diese Zwecke mußte natürlich eine Bisulfitlösung von genau bekanntem Gehalte benutzt werden. Es wurde eine etwas stärkere Lösung hergestellt, ihr Titer nach dem auch von Eggert geübten Verfahren ermittelt und hernach die Lösung auf 0,01 molar verdünnt. Die derart bereitete 0,01 $NaHSO_3$-Lösung wurde sofort verwendet. Die Messungen wurden alle an einem Nachmittag gemacht und die Temperatur aller Versuche war 16° C.

Für die Berechnung von K_2 aus der isolierten Reaktion (2) wurde der Grundversuch der Tabelle 1 wiederholt. Für die Reaktionszeit wurde als Mittel aus mehreren Messungen gefunden:

32 Sekunden.

Werden die in der Bruttogleichung (1) vorkommenden Stoffmengen in Grammformelgewichten pro Liter als Einheit gewählt, so gilt für die Acidität einer in bezug auf Essigsäure und Acetat gleichkonzentrierten Lösung

$$K_2 = \frac{\frac{1}{3} \cdot 0{,}0005 \cdot 0{,}025^2}{32 \cdot 0{,}0025 \cdot 0{,}05^2 \cdot 0{,}05^2} = \mathbf{0{,}2083}.$$

Bezieht man die Konstante auf $[H^{\cdot}] = 1$ als Einheit, so ist noch durch das Quadrat der Dissoziationskonstante $1{,}8 \cdot 10^{-5}$ der Essigsäure zu dividieren. Das gibt:

$$K_2 = \mathbf{6{,}43 \cdot 10^8} \quad (16^0) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (26)$$

S. Dushman fand für $[H^{\cdot}] = 1$ und bei 0° und für die Minute als Zeiteinheit ebenfalls in einer Essigsäure-Acetatlösung $K_2 = 2{,}54 \cdot 10^{10}$. Daraus folgt für die Sekunde und für 16° unter Benutzung von $Q_{10} = 1{,}3$:

$$K_2 = \mathbf{6{,}41 \cdot 10^8} \quad (16^0) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (27)$$

ein Wert, der mit unserem identisch ist.

Es kann somit nicht bezweifelt werden, daß die Dushmansche Reaktion bei den Versuchen der Tabelle 1 das Tempo angibt. Der Nachweis erscheint sowohl in bezug auf die Form des Zeitgesetzes als in bezug auf den numerischen Wert des Geschwindigkeitskoeffizienten als auch in bezug auf die Temperaturabhängigkeit des letzteren erbracht[13]).

Schließlich läßt sich aus unserem Versuch und den Versuchen der Tabelle 1 noch eine obere Grenze für K_1 gewinnen. Weil bei diesen Versuchen der Umsatz nach Reaktion (1) gegenüber



dem Umsatz nach Reaktion (2) vernachlässigt werden kann, muß gelten:

$$K_1[SO_3''][JO_3'][H^{\cdot}] < K_2[JO_3'][J']^2[H^{\cdot}]^2$$

$$K_1 < K_2 \frac{[J']^2[H^{\cdot}]}{[SO_3'']}.$$

Setzt man hierin für K_2 den eben berechneten Wert und für die Konzentrationen die der langsamsten Reaktion, das ist Nr. 3 der Tabelle 1, so folgt

$$\mathbf{K_1 < 1{,}73 \cdot 10^5} \quad \ldots\ldots (28)$$

9. Nunmehr ermitteln wir $\mathbf{K_1}$ und $\mathbf{K_2}$ aus der Folgewirkung. Weil es sich vor allem um K_1 handelt, wählen wir die Bedingungen derart, daß der Umsatz nach (1) möglichst groß wird, indem wir mit der Anfangskonzentration des Jodions $b = 0$ arbeiten. Ferner soll zur Vereinfachung der Rechenarbeit $[H^{\cdot}]$ und $[JO_3']$ groß und konstant gewählt werden. Alsdann gilt für die Reaktionszeit Formel (10).

Es wurden die folgenden drei Messungen gemacht. Die angeführten Reaktionszeiten sind Mittelwerte.

Tabelle 4.
Volumen 100 ccm. Temp. 16°.

0,01 $NaHSO_3$	0,05 KJO_3	0,1 HCl	T
5	10	10	28
10	10	10	21,5
20	10	10	16

Bei der Auswertung von k_1 und k_2 (Formel 10) aus diesen Versuchen war mir Herr Kollege Prof. H. Benndorf behilflich, wofür ich ihm auch an dieser Stelle bestens danke.

Bedeutet a die Anfangskonzentration des Sulfits beim Grundversuch und T_1 die Reaktionszeit des letzteren, so sind die entsprechenden Größen der anderen zwei Versuche 2a und 4a, allgemein na, beziehungsweise T_2 und T_4, allgemein T_n. Aus zwei Gleichungen der Form

$$\left.\begin{aligned} T_1 &= \frac{1}{\sqrt{k_1(k_1 - 4k_2a)}} \ln \frac{k_1 + \sqrt{k_1(k_1 - 4k_2a)}}{k_1 - \sqrt{k_1(k_1 - 4k_2a)}} \\ T_n &= \frac{1}{\sqrt{k_1(k_1 - 4nk_2a)}} \ln \frac{k_1 + \sqrt{k_1(k_1 - 4nk_2a)}}{k_1 - \sqrt{k_1(k_1 - 4nk_2a)}} \end{aligned}\right\} (29)$$

läßt sich k_1 und k_2 berechnen.

Wir formen um:

$$\left.\begin{aligned} T_1 &= \frac{1}{k_1\sqrt{1-z}} \ln \frac{1+\sqrt{1-z}}{1-\sqrt{1-z}} \\ T_n &= \frac{1}{k_1\sqrt{1-nz}} \ln \frac{1+\sqrt{1-nz}}{1-\sqrt{1-nz}} \end{aligned}\right\} \ldots (30)$$

wo

$$z = \frac{4k_2a}{k_1} \quad \ldots\ldots (31)$$

und bekommen durch Division:

$$\frac{T_n}{T_1} = \frac{\sqrt{1-z}}{\sqrt{1-nz}} \cdot \frac{\ln \frac{1+\sqrt{1-nz}}{1-\sqrt{1-nz}}}{\ln \frac{1+\sqrt{1-z}}{1-\sqrt{1-z}}} \quad \ldots (32)$$

aus welcher Gleichung wir das z auszuwerten vermögen, worauf sich dann aus einer der Gleichungen (30) das k_1 und aus (31) das k_2 berechnet.

Bezeichnet man

$$\eta = \sqrt{1-z} \quad \ldots\ldots (33)$$

$$z = 1 - \eta^2 \quad \ldots\ldots (34)$$

so handelt es sich um die Werte der Funktion:

$$H = \frac{1}{\eta} \ln \frac{1+\eta}{1-\eta} \quad \ldots\ldots (35)$$

Weil z immer positiv und endlich ist, also $0 < z < \infty$, so sind zwei Fälle ins Auge zu fassen. Entweder ist $0 < z < 1$, dann ist $1 > \eta > 0$ und H reell, oder es ist $1 < z < \infty$, dann ist η imaginär. Im letzteren Falle ist zu prüfen, ob H imaginär oder reell ist.

Wir setzen

$$\eta = \sqrt{1-z} = i\sqrt{z-1} = i\xi$$

$$\sqrt{z-1} = \xi$$

in (35) und erhalten für die Funktion (35):

$$H = \frac{1}{i\xi} \ln \frac{1+i\xi}{1-i\xi}$$

und hieraus

$$e^{iH\xi} = \frac{1+i\xi}{1-i\xi} = \frac{(1+i\xi)^2}{1+\xi^2} = \frac{1-\xi^2}{1+\xi^2} + i\frac{2\xi}{1+\xi^2}.$$

Nun ist bekanntlich

$$e^{i\varphi} = \cos\varphi + i\sin\varphi,$$

wo φ reell. Wenn also gesetzt werden kann

$$\cos\varphi = \frac{1-\xi^2}{1+\xi^2}, \quad \sin\varphi = \frac{2\xi}{1+\xi^2}, \quad (36)$$

dann ist auch

$$\varphi = H\xi$$

reell. Das kann aber gesetzt werden, denn (36) in

$$\cos^2\varphi + \sin^2\varphi = 1$$

eingeführt ergibt eine Identität. Somit ist gezeigt, daß H auch für $1 < z < \infty$ reell ist.

Um H in reeller Form darzustellen, bilden wir

$$\operatorname{tg}\varphi = \frac{\sin\varphi}{\cos\varphi} = \frac{2\xi}{1-\xi^2}$$

$$H\xi = \varphi = \operatorname{arctg}\frac{2\xi}{1-\xi^2}$$

$$H = \frac{1}{\xi}\operatorname{arctg}\frac{2\xi}{1-\xi^2} = \frac{1}{\sqrt{z-1}}\operatorname{arctg}\frac{2\sqrt{z-1}}{2-z}$$

und hieraus durch eine kleine Umformung

$$H = \frac{2\operatorname{arctg}\sqrt{z-1}}{\sqrt{z-1}}.$$

Die nämliche Gleichung kann auch direkt durch Integration von (8) erhalten werden, wobei man bekommt:

$$T = \frac{2 \operatorname{arctg} \sqrt{z-1}}{k_1 \sqrt{z-1}} \quad \ldots \quad (37)$$

Wir haben somit zwei Gleichungen für H:

$$\left.\begin{aligned} H &= \frac{1}{\sqrt{1-z}} \ln \frac{1+\sqrt{1-z}}{1-\sqrt{1-z}} \\ H &= \frac{2 \operatorname{arctg} \sqrt{z-1}}{\sqrt{z-1}} \end{aligned}\right\} \quad \ldots \quad (38)$$

nach denen sich für alle physikalisch möglichen Werte von z ein reelles H berechnen läßt. Hier einige Zahlenbeispiele:

z	0	0,1	0,2	0,5	0,8	1
H	∞	3,82	3,23	2,50	2,16	2 = 0 : 0
z	1,5	2	3	4	5	6
H	1,741	1,571	1,351	1,210	1,107	1,029
z	8	10	12	16	20	50
H	0,915	0,833	0,771	0,681	0,617	0,408

Bezeichnet H_n das dem T_n und nz zugehörige H, so gilt nach (32):

$$\frac{T_1}{T_n} = \frac{H_1}{H_n} \quad \ldots \ldots \quad (39)$$

Nach der graphischen Methode folgt aus dem 1. und 2. Versuche der Tabelle 4:

$$\frac{H_1}{H_2} = \frac{28}{21,5} = 1,303 \text{ und } z = 2,27$$

und aus Versuch 1 und 3:

$$\frac{H_1}{H_4} = \frac{28}{16} = 1,750 \text{ und } z = 2,88$$

der Wert von z nicht in völliger Übereinstimmung. Überlegt man, welchem Wert von z man das größere Gewicht zulegen soll, so ist zu bedenken, daß im 1. und 2. Versuch unsere Grundvoraussetzung — Konstanz von $[JO_3']$ — am besten zutrifft, während im 1. und 3. Versuch der Quotient $H_1 : H_n = T_1 : T_n$ den größeren Wert und daher auch das aus ihm berechnete z das größere Gewicht hat. Man wird daher beiden Werten dasselbe Gewicht zulegen und das Mittel nehmen können:

$$z = 0,5\,(2,27 + 2,88) = 2,58.$$

Hieraus folgt für k_1 ebenfalls im Mittel:

$$k_1 = \sqrt[3]{\frac{H_1 H_2 H_4}{T_1 T_2 T_4}} = \sqrt[3]{\frac{1,435 \cdot 1,095 \cdot 0,825}{28 \cdot 21,5 \cdot 16}} = 0,05125,$$

wobei die H-Werte dem Kurvenbilde entnommen wurden.

Um nachzusehen, mit welchem Genauigkeitsgrade diese Mittelwerte von z und k_1 die Reaktionszeiten zu berechnen gestatten, wurde diese Berechnung vorgenommen:

	ber.	gef.
$T_1 = \frac{1,435}{0,05125}$	= 28,0	28
$T_2 = \frac{1,095}{0,05125}$	= 21,4	21,5
$T_4 = \frac{0,825}{0,05125}$	= 16,1	16.

Die Übereinstimmung ist also eine identische. Aus dem z und dem k_1 ergibt sich dann nach (31) das k_2 zu:

$$k_2 = \frac{0,05125 \cdot 2,58 \cdot 3}{4 \cdot 0,0005} = 198,3,$$

und schließlich aus k_1 und k_2 nach (14) und (15):

$$\left.\begin{aligned} K_1 &= \mathbf{1,03 \cdot 10^3} \\ K_2 &= \mathbf{3,97 \cdot 10^8} \end{aligned}\right\} (16^0) \quad \ldots \quad (40)$$

Der Wert von K_1 genügt der Bedingung (28). Der Wert von K_2 ist nur wenig verschieden von $K_2 = 6,43 \cdot 10^8$ (26). Berücksichtigt man, daß die Konzentrationen des Wasserstoffions hier und dort um drei Zehnerpotenzen auseinanderliegen, so muß die Übereinstimmung eine gute genannt werden. Also verläuft auch unter den Bedingungen der Landoltschen Reaktion die Jodid-Jodatreaktion nach dem Zeitgesetze von Dushman.

10. Um einen Einblick in das Spiel der Reaktionen der Folgewirkung zu gewinnen, empfiehlt sich die Beantwortung der Frage, wieviel von dem angewandten Sulfit nach Reaktion (1) durch Jodat, und wieviel nach Reaktion (2) und (3) durch Jod oxydiert wurde. Ähnlich wird bei der alkalischen Verseifung eines Dicarbonsäureesters durch eine zur vollständigen Verseifung nicht hinreichende Laugenmenge (z. B. bei der sog. „hälftigen Verseifung") ein Teil der Lauge zur Bildung des Halbesters, der andere Teil zur Bildung der Dicarbonsäure verbraucht.

Zur Untersuchung dieser Frage setzen wir die Gleichungen an:

$$x = x_1 + x_2,$$

$$\frac{dx_1}{dt} = k_1 (a - x),$$

$$\frac{dx_2}{dt} = k_2 x^2,$$

wo x_1 die Umsatzvariable der Reaktion (1) und x_2 die der Reaktion (2) bedeutet, und erhalten aus ihnen:

$$x_1 = k_1 \int \frac{(a-x)\,dx}{k_1 (a-x) + k_2 x^2},$$

$$x_2 = k_2 \int \frac{x^2\,dx}{k_1 (a-x) + k_2 x^2}.$$

Führen wir etwa die erste Integration aus, so bekommen wir unter Benutzung von $x_1 = 0$ für $x = 0$:

$$x_1 = \frac{k_1}{k_2} \left[\frac{2 k_2 a - k_1}{\sqrt{k_1 (4 a k_2 - k_1)}} \operatorname{arctg} \frac{x \sqrt{k_1 (4 a k_2 - k_1)}}{k_1 (2a - x)} + \frac{1}{2} \ln \frac{k_1 a}{k_1 (a-x) + k_2 x^2} \right]$$

und weiter nach Einsetzung von $x = a$

$$x_1 = \frac{k_1}{k_2}\left[\frac{2\,k_2\,a - k_1}{\sqrt{k_1\,(4\,a\,k_2 - k_1)}}\ \mathrm{arctg}\sqrt{4\,a\,\frac{k_2}{k_1} - 1} + \frac{1}{2}\ln\frac{k_1}{a\,k_2}\right].$$

Hieraus folgt für die Versuche der Tabelle 4:

$3\cdot 10^4\,a$	$x_1 : a$	$x_2 : a$
5	0,6603	0,3397
10	0,5705	0,4295
20	0,4785	0,5215

Der Umsatz nach (2) wächst mit zunehmendem Sulfit unter den Bedingungen unseres Versuches rascher als der nach (1), die Mengen des durch Jodat nach (1) einerseits, durch Jod nach (2) und (3) andererseits oxydierten Sulfits sind aber von derselben Größenordnug. Letzteres ist die notwendige Voraussetzung, wenn k_1 und k_2 aus der Folgewirkung mit einiger Genauigkeit ermittelt werden sollen.

Ist x_1 sehr groß gegenüber x_2, so bestimmt allein Reaktion (1) das Tempo, sie verläuft „isoliert", und der ganze Vorgang läßt sich alsdann rechnerisch wie eine einstufige Reaktion behandeln. Analog liegt die Sache bei der Esterverseifung, wenn die Konstante der ersten Verseifungsstufe sehr viel größer ist als die der zweiten. Der Messung der isolierten Reaktion (1) müßte aber eine andere Meßtechnik zugrunde gelegt werden, denn die Bläuung würde nur allmählich erfolgen und die einfache Relation $x = a$ als Bedingung für den Umschlag würde nicht mehr gelten.

Ist x_1 sehr klein gegenüber x_2, so ist damit die Isolierung der Reaktion (2) erreicht. Diese Möglichkeit hat A. Thiel erörtert. Sie trifft aber — wie gezeigt wurde — bei der üblichen Ausführungsform der Landoltschen Reaktion — ohne Jodidzusatz — im allgemeinen nicht zu. Würde sie zutreffen, so würde die Reaktionszeit von den zufälligen Verunreinigungen der Reagenzien, insbesondere des Jodats, an Jodid im hohen Maße abhängig sein, die Versuche würden schlecht reproduzierbar sein. Das findet man bei der Landoltschen Reaktion nicht, die Reproduzierbarkeit ist im Gegenteil eine ausgezeichnete. Der Weg, den man zur Isolierung der Reaktion (2) einzuschlagen hat, wurde mit den Versuchen der Tabelle 1 gezeigt.

11. Im Besitze der Zeitgesetze und der Konstanten der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionen (1) und (2) des Landoltschen Schemas ist die Aufgabe, für beliebige Gemische von Sulfit, Jodat, Jodid und Säure die Reaktionszeiten vorauszuberechmen, eine sehr reizvolle. In den betreffenden Differentialansätzen würden, selbst wenn man die Salze und starken Säuren als vollkommen dissoziiert annimmt, mindestens drei Gleichgewichtskonstanten, die Konstanten der elektrolytischen Dissoziation der Schwefelsäure nach der zweiten, der schwefeligen Säure nach der ersten und zweiten Stufe, Platz finden. Die Rechenarbeit wäre also keine sehr einfache. Zu ihrer Vereinfachung habe ich daher nur den Fall behandelt, daß die Konzentrationen von Sulfit, Jodat und Jodid variabel sind, während die Konzentration des Wasserstoffions konstant gehalten wird. Die Konstanz von $[H^{\cdot}]$ wurde wieder durch Anwendung von Salzsäure in einer solchen Menge erzielt, daß ihr gegenüber die Konzentration des Sulfits genügend klein ist. Die Tabelle 5 gibt die diesbezüglichen Messungen wieder.

Für die Berechnung der Reaktionszeiten dient der Ansatz:

$$\frac{dx}{dt} = k_1\,(a - x)\,(c - x) + k_2\,(b + x)^2\,(c - x), \quad (41)$$

wo a, b, c die Anfangskonzentrationen von Sulfit, Jodid und Jodat sind. Damit der Landolteffekt eintritt, muß $c > a$ gewählt werden.

Tabelle 5.
Volumen 100 ccm. Temp. 16°.

Nr.	0,01 $NaHSO_3$	0,001 KJ	0,01 KJ	0,01 KJO_3	0,1 HCl	T
1	10	—	—	10	10	115
2	10	2	—	10	10	101
3	10	5	—	10	10	89
4	10	10	—	10	10	69
5	10	20	—	10	10	43
6	10	—	5	10	10	14
7	10	—	10	10	10	5
8	10	—	—	10	20	43
9	10	—	—	20	10	55
10	20	—	—	10	10	102
11	20	—	5	10	10	24
12	20	—	5	10	20	7

Für die Geschwindigkeitskoeffizienten k_1 und k_2 gilt:

$$\left.\begin{aligned} k_1 &= [H^{\cdot}]\,K_1 \\ k_2 &= [H^{\cdot}]^2\,K_2 \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots (42)$$

Die Integration, nach Einsetzung von $x = a$ für $t = T$, ergibt:

$$\left.\begin{aligned} T &= R\ln\frac{c}{c - a} + R_1\ln\frac{r_1}{r_1 - 2\,a\,k_2} + R_2\ln\frac{r_2}{r_2 - 2\,a\,k_2} \\ R &= \frac{1}{k_2\,(b + c)^2 - k_1\,(c - a)} \\ R_1 &= \frac{2\,k_2}{k_1^2 - 4\,k_1\,k_2\,(a + b) + (k_1 - 2\,k_2\,b - 2\,k_2\,c)\sqrt{\mu}} \\ R_2 &= \frac{2\,k_2}{k_1^2 - 4\,k_1\,k_2\,(a + b) - (k_2 - 2\,k_1\,b - 2\,k_2\,c)\sqrt{\mu}} \\ \mu &= k_1\,[k_1 - 4\,k_2\,(a + b)] \\ r_1 &= k_1 - 2\,k_2\,b + \sqrt{\mu} \\ r_2 &= k_1 - 2\,k_2\,b - \sqrt{\mu} \end{aligned}\right\} (43)$$

Die Gleichungen sind dann zu verwenden, wenn $\sqrt{\mu}$ reell oder $k_1 > 4 k_2 (a + b)$ ist. Ist $k_1 < 4 k_2 (a + b)$, und das trifft für alle Versuche der Tabelle 5 zu, benutzt man die Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} T &= R\{X + Y + Z\} \\ R &= \frac{1}{k_2 [(c - 2m) c + m^2 + n^2]} \\ m &= \frac{k_1}{2 k_2} - b \\ n &= \sqrt{\frac{k_1}{k_2} a + b^2 - m^2} \\ X &= \ln \frac{c}{c - a} \\ Y &= \frac{1}{2} \ln \frac{(m - a)^2 + n^2}{m^2 + n^2} \\ Z &= \frac{c - m}{n} \operatorname{arctg} \frac{n a}{n^2 + m(m - a)} \end{aligned}\right\} \quad . \quad (44)$$

Berechnet man nach diesen Gleichungen unter Anwendung der Werte (40) für K_1 und K_2 die Reaktionszeiten der Tabelle 5, so ergeben sich Beträge, die zwar den nämlichen Gang zeigen wie die T der Tabelle, aber ein wenig größer sind als die beobachteten Zeiten. Es hängt dies damit zusammen, daß das Ergebnis der Rechnung im hohen Maße von der Genauigkeit der Konstanten K_1 und K_2 abhängig ist.

Es wurde daher noch einmal K_1 und K_2 aus zwei Versuchen der Tabelle 5 ausgewertet. Diese Rechenarbeit mag im ersten Augenblick äußerst langwierig erscheinen; sie ist es aber nicht, wenn man, wie hier, bereits im Besitze von Näherungswerten ist.

Die numerische Durchrechnung zeigt, daß bei hohen Jodidkonzentrationen der Spitzklammerausdruck der ersten Gleichung von (44) durch die Werte von K_1 und K_2 nur wenig beeinflußt wird, das T also wesentlich nur von R bestimmt wird. Das R ist aber nach der zweiten Gleichung von (44) in erster Linie durch den Wert von k_2 bestimmt. Hat man also mit Hilfe von Näherungswerten den Wert der beiden Klammerausdrücke ermittelt, so folgt das R aus dem T nach der ersten Gleichung, und das k_2 aus dem R nach der zweiten Gleichung. Auf diese Weise wurde k_2 und damit auch K_2 aus Versuch Nr. 7 berechnet.

Setzt man dieses K_2 in die Gleichungen für eine Reaktion mit $b = 0$, so ergibt einiges Probieren sehr rasch den genauen Wert von K_1. Zu diesem Zwecke wurde Reaktion Nr. 1 benutzt.

Das Ergebnis dieser Auswertung aus Versuch 1 und 7 ist das folgende:

$$\left.\begin{aligned} K_1 &= 0{,}98 \cdot 10^3 \\ K_2 &= 5{,}40 \cdot 10^8 \end{aligned}\right\} (16^0) \quad . \quad . \quad . \quad (45)$$

Wie ersichtlich, ist das K_1 so gut wie identisch mit dem Wert K_1 (40), während das K_2 zwischen K_2 (26) und K_2 (40), aber etwas näher dem ersteren liegt. Somit erscheinen die beiden Konstanten des Landoltschen Stufenschemas unter sehr wechselnden Konzentrationsverhältnissen übereinstimmend ermittelt.

Mit Hilfe der Werte (45) wurden nunmehr die Reaktionszeiten der Tabelle 5 nach Gleichung (42) und (44) berechnet. Das Resultat zeigt Tabelle 6.

Tabelle 6.

Nr.	[H·]	$3 \cdot 10^4$ a	10^4 b	10^4 c	R	X	Y	Z	T ber.	T beob.
1	0,01	10	0	10	21,07	0,4052	0,3042	4,744	(115)	115
2	0,01	10	0,2	10	20,14	0,4052	0,3591	4,434	104	101
3	0,01	10	0,5	10	18,86	0,4052	0,4234	3,997	91	89
4	0,01	10	1	10	17,00	0,4052	0,4898	3,332	72	69
5	0,01	10	2	10	14,04	0,4052	0,5203	2,336	46	43
6	0,01	10	5	10	8,70	0,4052	0,4025	1,024	16	14
7	0,01	10	10	10	4,775	0,4052	0,2584	0,4187	(5)	5
8	0,02	10	0	10	4,928	0,4052	0,6051	6,694	38	43
9	0,01	10	0	20	5,006	0,1820	0,3040	9,686	51	55
10	0,01	20	0	10	19,71	1,0984	0,6497	3,530	104	102
11	0,01	20	5	10	8,458	1,0987	0,6485	1,365	26	24
12	0,02	20	5	10	2,085	1,0987	0,7387	1,521	7	7

Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und beobachteten Reaktionszeiten konnte nicht besser erwartet werden.

Es besteht somit kein Zweifel, daß über den ganzen untersuchten, sehr weiten Bereich der variablen Konzentrationen von Jodat, Sulfit, Jodid und Wasserstoffion die Reaktion (1) des Landoltschen Schemas dem Zeitgesetze

$$\frac{-d[JO_3']}{dt} = K_1 [H^{\cdot}] [JO_3'] [SO_3''] \quad . \quad . \quad (46)$$

und die Reaktion (2) der Zeitgleichung

$$\frac{-d[JO_3']}{dt} = K_2 [H^{\cdot}]^2 [JO_3'] [J']^2 \quad . \quad . \quad (47)$$

gehorcht, während gegenüber diesen Vorgängen Reaktion (3) mit überragender Geschwindigkeit verläuft.

12. In der ersten Zeit der chemischen Kinetik hat man sich damit begnügt, das Zeitphänomen der chemischen Reaktionen auf eine Differentialgleichung oder — in verwickelteren Fällen — auf ein System von simultanen Differentialgleichungen zurückzuführen, die neben der Zeit als Variable und den Umsatzvariablen nur noch Konstante, die Anfangskonzentrationen und die Geschwindigkeitskoeffizienten oder Geschwindigkeitskonstanten, enthielten. Bezeichnet man dieses Zeitalter als das der klassischen Kinetik, so darf man sagen, daß die Landoltsche Reaktion nunmehr — 36 Jahre nach ihrer Entdeckung durch Hans Landolt — vom Standpunkte der klassischen Kinetik erledigt ist[14]).

Das der chemischen Kinetik gestellte Ziel liegt aber weiter. Einmal ist es die Aufdeckung des

„Reaktionsmechanismus" oder „Reaktionsweges". Allein die hohe Reaktionsordnung von (1) und (2) spricht mit größter Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Zerlegung der Landoltschen Reaktion in die Vorgänge (1) (2) (3) nur eine vorläufige ist, daß die drei Teilreaktionen, jede für sich, das Summenergebnis einer weiteren Stufenfolge sind. Es sind verschiedene Stufenfolgen denkbar, die hinsichtlich ihrer Geschwindigkeiten aber alle so geartet sein müssen, daß die Zeitgleichungen (46) und (47) herauskommen. Auch darf aus dem Meßergebnis nicht geschlossen werden, daß das Sulfit, das nicht nach (1) durch Jodat, nach (3) durch Jod oxydiert wird. Es könnte so, muß aber nicht notwendig so sein. Der Stoff, der in der geschwindigkeitsbestimmenden Teilreaktion des Vorganges (2) entsteht und wahrscheinlich nicht Jod ist, kann nämlich ebensowohl direkt wie indirekt über zwischengebildetes Jod auf das Sulfit oxydierend wirken. In beiden Fällen wird, wenn sowohl die Reaktion zwischen dem fraglichen Zwischenstoff X und dem Sulfit, wie die Reaktionen $X \dashrightarrow J_2$ und $J_2 + SO_3''$ nicht geschwindigkeitsbestimmend sind, dasselbe Zeitgesetz herauskommen. Weil der Reaktionsweg selbst in sehr einfachen Fällen noch nicht sichergestellt ist, so wird seine Aufdeckung in einem so verwickelten Falle wie die Landoltsche Reaktion voraussichtlich noch längere Zeit auf sich warten lassen.

Leichter erreichbar dürfte ein anderes Ziel sein, obgleich es ebenfalls in weiter Ferne zu liegen scheint. Es betrifft die Geschwindigkeitskonstanten der Zeitgleichungen. Hier erheben sich zwei Fragen: Erstens, sind die „Geschwindigkeitskonstanten" tatsächlich „Konstante", und zweitens, wie wird ihr Wert durch die verschiedenen Argumente (Temperatur, Medium usw.) beeinflußt?

Als höchstes Ziel der chemischen Kinetik ist die Voraussage der Geschwindigkeiten und damit auch der Reaktionswege hinzustellen.

13. Was die Frage nach der Konstanz der Koeffizienten anlangt, so besteht Geneigtheit, sie von vornherein zu bejahen, hat doch die Unveränderlichkeit der Koeffizienten, die an zahlreichen Messungen experimentell erwiesen erscheint, dazu geführt, sie als „Geschwindigkeitskonstante" zu bezeichnen. Allein es ist zu bedenken, daß sich die Umsatzvariablen der Reaktionen, häufig noch sehr weit ab vom Gleichgewichte, über einen großen Bereich von Zehnerpotenzen bewegen, während die experimentelle Prüfung der Koeffizienten auf ihre Konstanz im besten Falle über eine einzige Zehnerpotenz der Umsatzvariablen zu geschehen pflegt.

In der Tat haben einerseits genauere Messungen oder solche über einen größeren Bereich der variablen Konzentration in mehreren Fällen gezeigt, daß die Koeffizienten nur annähernd konstant sind und einen deutlichen Gang aufweisen, während andererseits Reaktionen gefunden wurden, darunter auch sehr einfache, aus deren Meßergebnis sich überhaupt keine Konstanten errechnen ließen.

Zu den letzteren Reaktionen gehört die Mehrzahl der „Halogenreaktionen", welche zur wechselseitigen Umwandlung der einzelnen Oxydationsstufen (Halogenid, Trihalogenid, Halogen, Halogenit, Halogenat) führen, also Oxydations-Reduktionsreaktionen sind[15]). Bei diesen Reaktionen kann das Phänomen des Zeitgesetzwechsels beobachtet werden. Dieser Zeitgesetzwechsel kann sich grundsätzlich sowohl auf die ganze Form (Ordnung) des Zeitgesetzes, als auch bei gleichbleibender Form allein auf die Konstante des Zeitgesetzes erstrecken.

Als gemeinsames Merkmal aller dieser Erscheinungen gab sich folgendes zu erkennen: Verfolgt man eine Reaktion in der Richtung zunehmender Geschwindigkeit, so bedingt der Zeitgesetzwechsel, daß die zu beobachtende Geschwindigkeit immer geringer ist als die, die sich ergeben würde, falls der Zeitgesetzwechsel nicht stattgefunden hätte. Die Wirkung des Zeitgesetzwechsels auf die Geschwindigkeit ist also eine ähnliche, wie die einer selbsttätigen Bremse.

Weil diese seltsame Erscheinung zunächst nur bei jenen komplizierten Reaktionen — sie sind ungewöhnlich hoher Ordnung und einige von ihnen verlaufen überdies in der Nähe des Gleichgewichtes — beobachtet werden konnte, so suchte ich weiter, in der Hoffnung, sie vielleicht auch bei einfachen und weit ab vom Gleichgewicht verlaufenden Reaktionen wiederzufinden, und fand sie in der Tat bei der alkalischen Verseifung der Ester verwirklicht.

So konnte gefunden werden, daß die auf $[OH'] = 1$ bezogene Konstante der alkalischen Verseifung des Methylacetats einen merklich verschiedenen Wert hat, je nachdem man in konzentrierterer Lösung mit Soda, oder in verdünnterer mit Natron verseift[16]). Dieses Ergebnis ist aber nicht sehr beweisend, denn die Verschiedenheit der beiden Konstanten könnte ebensogut auf die Verschiedenheit des Mediums in den beiden Fällen zurückzuführen sein. Es fehlt hier das Moment der strikten Vergleichbarkeit.

Letzteres liegt vor bei der Verseifung eines Dicarbonsäureesters. Ist der Diester einer symmetrischen Dicarbonsäure gegeben und bezeichnet k_1 die Konstante nach der ersten und k_2 die nach der zweiten Verseifungsstufe, so bedeutet $0{,}5\ k_1$ die Gruppengeschwindigkeit, mit welcher das Alkyl aus dem Neutralester, und k_2 die Gruppengeschwindigkeit, mit der das Alkyl aus dem Estersäureanion herausverseift[17]). Sind die beiden Gruppengeschwindigkeiten gleich, also $0{,}5\ k_1 = k_2$, so ist das Konstantenverhältnis $k_1 : k_2 = 2 : 1$, ist die

Gruppengeschwindigkeit des Neutralesters eine größere — und das ist die Regel —, so ist das Konstantenverhältnis $k_1 : k_2 > 2 : 1$.

Die Messungen haben nun gezeigt, daß das Verhältnis $k_1 : k_2$ nicht konstant ist, sondern mit zunehmender Esterkonzentration kleiner wird, indem es sich dem Werte 2 als Grenze nähert[18]). Damit ist bewiesen, daß auch die „Konstanten“ k_1 bzw. k_2 nicht konstant sein können, daß also ein Zeitgesetzwechsel stattfindet, und ferner, daß mit zunehmender Geschwindigkeit infolge des Zeitgesetzwechsels die raschere Gruppengeschwindigkeit stärker gebremst wird als die langsamere. Ist der Grenzwert $k_1 : k_2 = 2$ erreicht, so verlaufen beide Gruppenreaktionen gleich rasch, eine weitere Vergrößerung der Geschwindigkeit vermag zwar noch an den Werten von k_1 und k_2, nichts aber mehr an ihrem Verhältnis etwas zu ändern.

14. Reaktionen höherer Ordnung lassen sich über einen größeren Bereich der variablen Konzentrationen messend verfolgen als solche niederer Ordnung, bei ersteren wird man daher im allgemeinen eher den Zeitgesetzwechsel erwarten dürfen als bei letzteren. In der Tat hat bereits Dushman bei der Jodid-Jodatreaktion zu seinem Befremden eine Veränderlichkeit der auf $[H^{\cdot}] = 1$ bezogenen Konstanten feststellen können. Auf unsere Einheiten der Konzentration und der Zeit und die Temperatur 16^0 umgerechnet, fand er zwei Werte:

$$K_2 = 6{,}41 \cdot 10^8,$$
$$K_2 = 2{,}13 \cdot 10^8,$$

ersteren bei der langsameren Reaktion in Essigsäure-Acetat, letzteren bei der rascheren in einer Jodwasserstoff-Jodsäurelösung.

Aus meinen Messungen in Essigsäure-Acetat folgt $K_2 = 6{,}43 \cdot 10^8$, aus den rascheren Reaktionen der Tabelle 4 der merklich kleinere Wert $K_2 = 3{,}97 \cdot 10^8$. Wollen wir die noch raschere Reaktion Nr. 7 der Tabelle 5 heranziehen, so ist zu berücksichtigen, daß der Wert von K_2 nach (45) aus dieser Reaktion und der langsamen Reaktion Nr. 1 der Tabelle 5 berechnet wurde, also für unsere Zwecke — Aufzeigung der Veränderlichkeit der Konstante mit den Konzentrationen und der Geschwindigkeit — nicht brauchbar ist. Wir können aber aus der Reaktion Nr. 7 allein sehr leicht eine obere Grenze für K_2 gewinnen.

Berechnet man analog wie im Abschnitt 10 die Umsatzvariable x_1 der Reaktion (1), so erhält man

$$x_1 = \frac{k_1}{k_2}\left\{\frac{2k_2(a+b)-k_1}{\sqrt{4k_1k_2(a+b)-k_1^2}} \operatorname{arctg}\frac{x\sqrt{4k_1k_2(a+b)-k_1^2}}{k_1(2a-x)+2k_2(b+x)b} + \frac{1}{2}\ln\frac{k_1a+k_2b^2}{k_1(a-x)+k_2(b+x)^2}\right\}$$

und nach Einsetzung von $x = a$:

$$x_1 = \frac{k_1}{k_2}\left\{\frac{2k_2(a+b)-k_1}{\sqrt{4k_1k_2(a+b)-k_1^2}} \operatorname{arctg}\frac{a\sqrt{4k_1k_2(a+b)-k_1^2}}{k_1a+2k_2(a+b)b} + \frac{1}{2}\ln\frac{k_1a+k_2b^2}{k_2(a+b)^2}\right\},$$

wonach sich x_1 und damit auch x_2 der Versuche der Tabelle 5 berechnen lassen.

Für die Reaktion 7 folgt $x_1 : a = 0{,}03$ bzw. $x_2 : a = 0{,}97$. Es wird fast alles Jodat nach Gleichung (2) reduziert.

Man wird daher in erster Annäherung für Gleichung (41) setzen können:

$$\frac{dx}{dt} = k_2(b+x)^2(c-x),$$

woraus sich durch Integration und nach Einsetzung von $x = a$ für $t = T$ ergibt:

$$k_2 = \frac{1}{T}\left[\frac{a}{(a+b)(b+c)b} + \frac{1}{(b+c)^2}\ln\frac{c(a+b)}{b(c-a)}\right].$$

Setzt man hierin die Werte des Versuches 7 ein, so berechnet sich $k_2 = 3{,}74 \cdot 10^4$ und nach (42) $K_2 = 3{,}74 \cdot 10^8$. Dieser Wert ist etwas zu hoch, denn ein geringer Anteil des reduzierten Jodats ($3\,^0/_0$) wird nach Gleichung (1) durch Sulfit reduziert, stellt also eine obere Grenze dar.

Wir erhalten somit mit zunehmender Geschwindigkeit für die Konstante der Jodid-Jodatreaktion die Werte:

$$K_2 = 6{,}43 \cdot 10^8$$
$$K_2 = 3{,}97 \cdot 10^8$$
$$K_2 < 3{,}74 \cdot 10^8$$

im besten Einklange mit den Meßbefunden von Dushman. Der Zeitgesetzwechsel wirkt also bei wachsender Geschwindigkeit durch Verringerung des Geschwindigkeitskoeffizienten dem Geschwindigkeitsanstieg entgegen. Er vermag ihn zwar nicht aufzuhalten, wohl aber zu mäßigen.

Die Messungen Dushmans liegen zeitlich ziemlich zurück (1904), und es erscheint daher verständlich, daß sich Dushman auf den Standpunkt der klassischen Kinetik (Konstanz der Koeffizienten) stellte und die Unstimmigkeit zwischen der in essigsaurer Lösung einerseits, in mineralsaurer Lösung anderseits gefundenen Konstante auf eine Fehlerhaftigkeit der benutzten Dissoziationskonstante der Essigsäure zurückzuführen suchte, eine Auffassung, welcher ich mich 1914 noch anschloß[19]).

Heute bin ich anderer Meinung. Die Messungen der Tabelle 5, die alle in derselben (salzsauren) Lösung gemacht wurden, belehren einen dahin, daß auch unter diesen Verhältnissen der Wert der Konstante K_2 variiert. Nimmt man nämlich K_1 als konstant gleich $1{,}03 \cdot 10^3$ an, so

berechnet sich aus jedem Versuch der Tabelle 5 ein Wert für K_2. Diese ziemlich zeitraubende Durchrechnung würde zeigen, daß K_2 nicht genau konstant, sondern bei langsamen Reaktionen etwas größer, bei raschen etwas kleiner gefunden wird. Die Jodid-Jodatreaktion unterläge demnach einem Zeitgesetzwechsel.

15. Ein in der chemischen Kinetik außerordentlich wichtiger, aber nicht immer gewürdigter Begriff ist der der „Bruttoreaktion". Die Gleichung der Bruttoreaktion muß die Stoffe enthalten, zwischen denen der Umsatz tatsächlich erfolgt. Die Antwort auf die Frage, welche Stoffe dies sind, erhält man, wenn man sich frägt, welche Stoffe aus der Analyse des reagierenden Gemisches folgen.

Beispielsweise geht die Verseifung von Methylacetat mit Natron, Kali oder Baryt nach der Bruttoreaktion

$$CH_3COOCH_3 + OH' = CH_3COO' + CH_3OH \quad (48)$$

vor sich, denn was analysiert wird, ist der Titer der starken Lauge, der der Hydroxylionkonzentration gleichgesetzt werden kann.

Verseifen wir hingegen mit Soda, so ist die Bruttoreaktion

$$CH_3COOCH_3 + CO_3'' + H_2O = CH_3COO' + HCO_3' + CH_3OH, \quad (49)$$

denn das, was wir zur Ermittlung des Reaktionsfortschrittes analysieren, indem wir mit Salzsäure und Phenolphthalein als Indikator von dunkelrot auf rosa titrieren, ist nicht das Hydroxylion, sondern das Carbonat, das wir dem Carbonation gleichsetzen dürfen.

Eine jede Bruttoreaktion hat nicht nur ihre eigene stöchiometrische Gleichung, sondern auch — in kinetischer Hinsicht — ihr eigenes Zeitgesetz, eigenen Geschwindigkeitskoeffizienten, eigenen Temperaturquotienten (Q_{10}) — in energetischer Hinsicht —, ihre eigene Gleichgewichtskonstante und Wärmetönung. In dem angezogenen Beispiel (und in vielen anderen hierher gehörigen Fällen) sind aber die entsprechenden Größen der beiden Bruttovorgänge voneinander nicht unabhängig, sondern miteinander durch die Kinetik und Energetik der Reaktion

$$OH' + HCO_3' \rightleftarrows H_2O + CO_3'' \quad . . (50)$$

verknüpft.

Bedeutet E die Esterkonzentration, so lautet das Zeitgesetz der Reaktion (48):

$$\frac{-dE}{dt} = k[OH']E \quad . . . . . (51)$$

Zugleich ist dieses Zeitgesetz das des geschwindigkeitsbestimmenden Vorganges der Reaktion (49). Ist die Konzentration von OH' klein gegenüber der von CO_3'' und HCO_3', und erfolgt die Einstellung des Gleichgewichtes (50) mit überragender Geschwindigkeit, was erfahrungsgemäß zutrifft, so ergibt die Messung der Reaktion (49) das Zeitgesetz:

$$\frac{-dE}{dt} = k' \frac{[CO_3'']}{[HCO_3']} E, \quad . . . (52)$$

das sich experimentell sehr genau bestätigen ließ[20]).

Zwischen den Geschwindigkeitskoeffizienten k' und k besteht dann die Beziehung

$$\frac{k'}{k} = K, \quad . . . . (53)$$

wo

$$K = \frac{[OH'][HCO_3']}{[CO_3'']} \quad . . . . (54)$$

die Gleichgwichtskonstante der Reaktion (50) oder die Hydrolysekonstante des Carbonats bedeutet.

Wie ersichtlich, steckt in der kinetischen Konstante $k' = Kk$ des Zeitgesetzes (52) der Reaktion (49) eine Gleichgewichtskonstante. Solche kinetische Größen, in welchen Gleichgewichtsgrößen enthalten sind, nannte ich „komplexkinetisch".

Die komplexkinetische Natur des Geschwindigkeitskoeffizienten k' ist in dem angezogenen Beispiel, dank der Aufklärung des Zusammenhanges durch die Arrheniussche Ionentheorie, eine sehr durchsichtige. Das ist aber nicht immer der Fall. Ich verweise auf die Hypothese des „aktiven Rohrzuckers", die S. Arrhenius[21]) aufgestellt hat, um die starke Temperaturabhängigkeit der Rohrzuckerinversion zu erklären und die in sinngemäßer Anwendung zur Erklärung der großen Temperaturabhängigkeit der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit im allgemeinen herangezogen werden kann.

Nach dieser Hypothese ist es gar nicht der gewöhnliche, „inaktive Rohrzucker" R_i, der reagiert, sondern die geringe Menge des aktiven Rohrzuckers R_a, welche sich mit dem inaktiven Rohrzucker ins Gleichgewicht $R_a \rightleftarrows R_i$ setzt[22]). Die Inversionsgeschwindigkeit ist alsdann gleich $k[H^{\cdot}]R_a$, und setzen wir hierin für R_a seinen Wert $R_a = KR_i$ aus der Gleichgewichtsbedingung, so folgt für die Geschwindigkeit $kK[H^{\cdot}]R_i$ und für die gemessene Geschwindigkeitskonstante $k' = kK$, also wieder, weil K eine Gleichgewichtskonstante ist, eine komplexkinetische Größe.

Nehmen wir an, daß auch im Falle der Esterverseifung nicht der Ester selbst, sondern seine „aktive Form" reagiere, so würde auch das k der Gleichung (51) komplexkinetischer Natur sein, in dem k würde eine, in dem k' der Gleichung (52) würden sogar zwei Gleichgewichtskonstante stecken.

Nach dieser im wesentlichen von Arrhenius entwickelten Auffassung sind in den Geschwindigkeitskoeffizieten neben rein kinetischen Größen in der Regel auch Gleichgewichtskonstante eingeschlossen. In dem Falle der Zuckerinversion durch starke Säuren oder der Esterverseifung durch Natron ist die komplexkinetische Natur der Geschwindigkeitskonstanten

hypothetisch, im Falle der Esterverseifung durch Soda ist sie sichergestellt.

16. Eine jede Bruttoreaktion hat ihren eigenen Temperaturquotienten und wie die Geschwindigkeitskoeffizienten sind auch die Temperaturquotienten zweier voneinander abhängiger Bruttoreaktionen formelmäßig verknüpft.

Bleiben wir bei dem Beispiel der Verseifung von Methylacetat durch Natron einerseits, durch Soda andererseits und bezeichnet

$$Q_{10} = \frac{k_{t+10}}{k_t} = \tau$$

den Temperaturquotienten der Reaktion (48) und

$$Q'_{10} = \frac{k'_{t+10}}{k'_t} = \tau'$$

den Temperaturquotienten der Reaktion (49), so haben wir zur Ermittlung des Zusammenhanges von τ und τ' die Gleichung (53) für zwei um 10^0 auseinanderliegende Temperaturen anzusetzen:

$$k'_{t+10} = k_{t+10} K_{t+10}$$
$$k_t' = k_t K_t$$

und erhalten hieraus durch Division:

$$\tau' = \tau \frac{K_{t+10}}{K_t} \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (55)$$

Aus der Gleichung der Isochore folgt für die Gleichgewichtskonstante K:

$$\ln \frac{K_{t+10}}{K_t} = \frac{10\,Q}{RT(T+10)}, \quad . \; . \quad (56)$$

wo Q die Reaktionswärme des Vorganges (50) bedeutet. Das gibt, in (55) eingesetzt:

$$\frac{\tau'}{\tau} = e^{\frac{10\,Q}{RT(T+10)}} \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (57)$$

Wählen wir die Temperatur von 25^0, bei welcher die Mehrzahl der kinetischen Messungen gemacht werden, und für die Wärmetönung die Ostwaldsche Kalorie als Einheit, so geht (57) über in:

$$\log \frac{\tau'}{\tau} = \frac{Q}{406} \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (58)$$

In unserem Beispiele ist $Q = 95$, demnach

$$\log \frac{\tau'}{\tau} = \frac{95}{406} = 0{,}235 = \log 1{,}72$$

und daher

$$\tau' = 1{,}72\,\tau. \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (59)$$

Der Temperaturquotient der Sodaverseifung ist also notwendig nicht ganz doppelt so groß wie der der Natronverseifung.

Ich weiß nicht, ob diese notwendige Beziehung experimentell schon überprüft worden ist, zweifle aber nicht im geringsten daran, daß sie sich experimentell wird verifizieren lassen, sintemalen sich Gleichung (58) selbst in Fällen bestätigen ließ, wo die Theorie für τ' Werte forderte, die sehr weit ab von dem Bereiche liegen, in welchem sich die Werte $Q_{10} = k_{t+10} : k_t$ nach der bekannten van't Hoffschen R.G.T.-Regel bewegen sollen.

Solche extreme Werte der Temperaturquotienten sind vorauszusehen, wenn der aktive Stoff nach Gleichgewicht (50) mit erheblicher (positiver oder negativer) Wärmetönung weggeführt wird und in der geschwindigkeitsbestimmenden Zeitgleichung (51) in einer höheren Potenz auftritt, also für Q in (58) das entsprechende Multiplum zu setzen ist.

So folgt für die Jodid-Jodatreaktion, deren Geschwindigkeit der zweiten Potenz von [H˙] proportional ist, für jede der drei Bruttoreaktionen

$$5\,J' + JO_3' + 6\,H^{\cdot} = 3\,H_2O + 3\,J_2 \quad (60)$$
$$5\,J' + JO_3' + 6\,HA = 3\,H_2O + 3\,J_2 + 6\,A' \quad (61)$$
$$5\,J' + JO_3' + 6\,HSO_4' = 3\,H_2O + 3\,J_2 + 6\,SO_4'' \quad (62)$$

ein eigener Temperaturquotient.

Ist für Reaktion (60) $Q_{10} = 1{,}25$, so ergibt sich aus der Reaktionswärme

$$H^{\cdot} + A' \rightleftarrows HA + 6$$

nach (58) das Q_{10} der Reaktion (61) zu

$$\log \frac{Q_{10}}{1{,}25} = \frac{2 \times 6}{406} = 0{,}03 = \log 1{,}07$$
$$Q_{10} = 1{,}33,$$

also nicht wesentlich verschieden von $Q_{10} = 1{,}25$. Unsere im 5. Abschnitt gemachte Annahme, daß der Temperaturquotient der Jodid-Jodatreaktion in mineralsaurer und in essigsaurer Lösung annähernd gleich, und zwar rund 1,3 ist, ist also auch theoretisch gerechtfertigt. Sie folgt aus der von Null nicht viel verschiedenen Dissoziationswärme der Essigsäure.

Anders ist es bei der Reaktion (62). Zur Berechnung benötigt man die Reaktionswärme

$$H^{\cdot} + SO_4'' \rightleftarrows HSO_4' - 50,$$

aus welcher sich ergibt

$$\log \frac{Q_{10}}{1{,}25} = -\frac{2 \times 50}{406} = -0{,}2465 = \log 0{,}567$$
$$Q_{10} = 0{,}71.$$

Das Q_{10} ist also echtgebrochen oder die Geschwindigkeit der Reaktion (62) nimmt mit zunehmender Temperatur ab, was auch experimentell bestätigt werden konnte.

Abnorm hohe Temperaturquotienten ergeben sich für die Reaktionen

$$3\,J_3' + 6\,OH' = 8\,J' + JO_3' + 3\,H_2O. \quad (63)$$
$$3\,J_3' + 6\,CO_3'' + 3\,H_2O = 8\,J' + JO_3' + 6\,HCO_3'. \quad (64)$$
$$3\,J_3' + 6\,A' + 3\,H_2O = 8\,J' + JO_3' + 6\,HA, \quad (65)$$

weil im Zeitgesetze der Reaktion (63) das Hydroxylion — wegen des Zeitgesetzwechsels innerhalb eines engen Bereiches — in der vierten Potenz auftritt. Hieraus und aus den positiven Wärmetönungen

$$OH' + HCO_3' \rightleftarrows H_2O + CO_3'' + 95$$
$$OH' + HA \rightleftarrows H_2O + A' + 131$$

sowie aus dem $Q_{10} = 5$ der Reaktion (63) folgt für (64) $Q_{10} = 45$ und für Reaktion (65) sogar

$Q_{10} = 100$. Alle diese aus der Theorie fließenden extremen Werte ließen sich auch experimentell verifizieren.

17. Ich hätte diese einfachen, lediglich aus den Sätzen der Thermodynamik sich ergebenden, überdies durch Messungen bestätigten Folgerungen, die ich wiederholt, einmal sogar sehr eingehend dargelegt habe, nicht neuerdings gebracht, wenn ich hierzu nicht durch Literaturerscheinungen verhalten worden wäre. Die eine dieser Arbeiten ist von Nil Ratan Dhar[23]). Sie führt den Titel „Erklärung einiger abnorm großer und kleiner Temperaturkoeffizienten" und beschäftigt sich fast ausschließlich mit meinen, die Temperaturquotienten Q_{10} betreffenden Untersuchungen.

N. R. Dhar hat sich vergeblich bemüht, die Reaktion zwischen HJO_3 und KJ zu messen: „Die Reaktion ist sehr rasch und es ist praktisch unmöglich, ihren Temperaturkoeffizienten zu bestimmen." Er übersieht es somit, daß 16 Jahre vor ihm S. Dushman dieses Kunststück ganz ausgezeichnet zuwege gebracht hat. Seine Messungen, die nur den Charakter von Tastversuchen haben, und die an der Hand derselben gemachten Beobachtungen bestätigen in experimenteller Hinsicht meine Ergebnisse. Was aber seine „Erklärung" meiner absonderlichen (rather peculiar) Resultate anlangt, so findet er sie in dem „Phänomen der Hydrolyse" gelegen.

Ich muß gestehen, daß ich zwischen dieser „Erklärung" und meiner Erklärung keinen Unterschied zu sehen vermag. Ein Unterschied besteht nur insofern, als ich die Erscheinungen auch quantitativ erfaßt habe, während dies seitens Dhar nur qualitativ und überdies zeitlich viel später geschehen ist. Nach Dhar ist die Wirkung der Temperatur auf meine Reaktionen mit abnormem Q_{10} eine zweifache: sie erhöht einerseits die Geschwindigkeit und anderseits verändert sie die Konzentration der wirksamen Stoffe ($H^{\cdot}$ bzw. OH'). Mit anderen Worten sage ich das nämliche: Die Geschwindigkeitskoeffizienten meiner Reaktionen sind komplexkinetisch, sie enthalten neben kinetischen Konstanten auch Gleichgewichtskonstanten, und die Temperatur verändert sowohl die einen wie die anderen.

Es wäre aber ganz verfehlt, die Reaktionen, in deren Koeffizienten Gleichgewichtskonstanten stecken, als eine besondere Gruppe von den übrigen Reaktionen abzusondern, denn nach der Hypothese von Arrhenius, welcher sich auch Dhar anzuschließen scheint[24]), sollen in den Geschwindigkeitskoeffizienten ganz allgemein Gleichgewichtskonstanten stecken. Hat doch Arrhenius zu dem Zwecke seine Hypothese aufgestellt, um die starke Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit im allgemeinen (Verdoppelung bis Verdreifachung des Wertes für eine Temperaturzunahme von 10^0 oder $10^0/_0$ bis $15^0/_0$ bei einer Temperaturerhöhung um 1^0) zu erklären, eine Temperaturabhängigkeit, die nach Arrhenius ohne diese Annahme eben unerklärlich erscheint.

Hält man aber an der Arrheniusschen Aktivierungshypothese fest, so besteht zwischen den Reaktionen mit normalen Temperaturquotienten (2 bis 3) und meinen Reaktionen mit abnormalen Temperaturquotienten (0,8, 45, 100) kein grundsätzlicher, sondern nur ein gradueller Unterschied.

Veranlassung, meine Resultate nachzuprüfen, gab Dhar die Wahrnehmung, wonach monomolekulare Reaktionen durchschnittlich einen größeren Temperaturquotienten haben als polymolekulare, ein Zusammenhang zwischen Reaktionsordnung und Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit, auf welchen zuerst H. von Halban[25]) aufmerksam gemacht hat. Während aber Halban große Temperaturabhängigkeit auch bei „pseudo-monomolekularen" Reaktionen feststellt, läßt Dhar[26]) nur die wahre Reaktionsordnung als maßgebend gelten.

Wenn nun Dhar gegen meine angebliche Behauptung, wonach „die Temperaturkoeffizienten um so größer sind, je höher die Reaktionsordnung ist", Stellung nimmt, so führt er einen Kampf gegen Windmühlen, denn ich habe eine solche Behauptung niemals gemacht. Was ich behauptet und auch theoretisch und experimetell bewiesen habe, ist, daß bei Überführung der kinetisch aktiven Stoffe in Komplexe die Veränderlichkeit der Temperaturquotienten polymolekularer Reaktionen eine größere ist als die der Temperaturquotienten der Reaktionen niederer Ordnung. Diese Veränderlichkeit kann, je nach dem Vorzeichen der Desaktivierungswärme (Gleichung 50 des angezogenen Beispiels), sowohl zu extrem großen, als auch zu extrem kleinen Werten von Q_{10} führen. Das ist natürlich ganz etwas anderes; die Begriffe, um welche es sich hier und dort dreht, sind nicht dieselben, sondern verhalten sich so wie Funktion und Ableitung der Funktion.

Gegen die Halban-Dharsche Regel habe ich nichts einzuwenden, in Ansehung des Tatsachenmaterials und der Überlegungen, welche aus letzterem sich ergeben, muß ich aber ihre Gültigkeit einschränken, indem ich ihr folgenden Wortlaut gebe: Innerhalb des Bereiches der leichten Meßbarkeit haben monomolekulare Reaktionen in der Regel einen größeren Temperaturquotienten als polymolekulare. Die gemachten Einschränkungen sind durch Sperrdruck hervorgehoben.

Wie ich vor einiger Zeit dargelegt habe[27]), gilt alles, was wir von dem Temperatureinfluß wissen, für die bequem meßbaren Reaktionen. Zu sehr wesentlichen Abweichungen von den landläufigen Erfahrungen gelangt man auf theoretischem Wege durch Extrapolation, auf experimentellem Wege durch Untersuchung extrem lang-

samer oder rascher Reaktionen. Maßgebend ist die Geschwindigkeit. Der Meßbarkeitsbereich verschieden rascher Reaktionen ist aber sehr wesentlich von der Reaktionsordnung abhängig.

18. In zweiter Linie muß ich mich gegen den Erklärungsversuch wenden, den Eggert[28]) — allerdings in sehr zurückhaltender Weise (er gebraucht die Worte „möglicherweise" und „vielleicht") — gemacht hat, um ein Experimentalergebnis anders zu deuten als ich es getan habe. Es handelt sich um die von mir gemachte Beobachtung, daß die Landoltsche Reaktion in Gegenwart von Jodid und viel Natriumsulfat einen negativen Temperaturkoeffizienten oder echtgebrochenen Temperaturquotienten haben kann[29]).

Er erklärt diese Erscheinung an der Hand seiner Formel (13)

$$T = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln \frac{k_2}{k_1},$$

indem er es als möglich hinstellt, daß die Reaktionsdauer T unter gewissen Bedingungen mit Erhöhung der Temperatur auch dann größer werden kann, wenn k_1 und k_2 mit der Temperatur wachsen.

Daß die Formel (13), wie oben gezeigt wurde, nicht gilt, hat nichts zur Sache, denn der Eggertsche Erklärungsversuch wäre auch dann verfehlt, wenn die Landoltsche Reaktion entsprechend den Eggertschen Annahmen verlaufen würde.

Um dies zu zeigen, hat man bloß (13) nach der Temperatur zu differenzieren, wodurch man erhält

$$T' = \frac{(k_2 - k_1)\left[\frac{k_2'}{k_2} - \frac{k_1'}{k_1}\right] - (k_2' - k_1') \ln \frac{k_2}{k_1}}{(k_2 - k_1)^2},$$

wo die gestrichelten Symbole die Ableitungen bedeuten. Die Diskussion dieser Formel lehrt, daß T' unter allen Verhältnissen negativ ist, wenn k_1' und k_2' positiv sind. Die Reaktionsdauer muß also notwendig mit der Temperatur abnehmen, wenn die Geschwindigkeitskoeffizienten mit der Temperatur wie gewöhnlich ansteigen.

Auf die Wiedergabe der etwas langatmigen Diskussion*) kann ich um so mehr verzichten, als das, was zu zeigen ist, sich auf andere Weise viel einfacher und überdies ganz allgemein (für beliebige Ordnungen der beiden Reaktionen der Stufenfolge) dartun läßt.

Die Landoltsche Reaktion ist das Ergebnis zweier Teilreaktionen, die jede für sich Sulfit oxydieren, und der Gesamtumsatz ist nach

$$x = x_1 + x_2$$

gleich der Summe der beiden Teilumsätze. Alle diese Umsätze sind mit der Temperatur veränderlich, so daß durch Differentiation nach der Temperatur sich ergibt

$$x' = x_1' + x_2'.$$

Für gewöhnlich sind diese Ableitungen positiv: der Umsatz nimmt mit der Temperatur zu. Ist jedoch x' negativ, so ist dies nur dann möglich, wenn entweder x_1' und x_2' negativ sind, oder wenn das eine stärker negativ als das andere positiv ist. Die Ableitungen der Teilumsätze sind aber nur dann negativ, wenn die Temperaturkoeffizienten der Geschwindigkeitskonstanten negativ sind.

Das ist ganz selbstverständlich, beide Teilreaktionen ziehen gewissermaßen an demselben Strang und in derselben Richtung, und wenn die Wirkung der Teilvorgänge mit der Temperatur zunimmt, so kann die Gesamtwirkung nicht abnehmen.

Die richtige Deutung des Phänomens habe ich schon 1915 gebracht. Nachdem aber nunmehr beide Zeitgesetze der Landoltschen Reaktion hinsichtlich ihrer Form, ihrer Geschwindigkeitskonstanten und der Temperaturquotienten der letzteren bekannt sind, so vermag ich meine damaligen Ausführungen zu ergänzen.

Nach dem Ergebnis vorliegender Arbeit ist der Temperaturquotient $(k_{t+10} : k_t)$ der Sulfit-Jodatreaktion und der der Jodid-Jodatreaktion ungefähr gleich, und zwar rund 1,3. Dieser Wert gilt für stark sauere Lösungen. In Lösungen, in welchen die Konzentration von $H^{\cdot}$ gegenüber denjenigen von SO_4'' und HSO_4' verschwindend klein ist, was sich an der Hand der bekannten zweiten Dissoziationskonstante der Schwefelsäure feststellen läßt, müßten die Temperaturquotienten der beiden Reaktionen notwendig verschieden sein, weil in den beiden Zeitgesetzen das $[H^{\cdot}]$ in verschiedener Potenz auftritt.

Alsdann berechnen sich nach den Ausführungen

---

[1]) Sie gestaltet sich kurz so. Wir ordnen den Ausdruck für T' nach k_1' und k_2' und erhalten:

$$T' = \frac{k_1' P + k_2' Q}{k_1^2 (\xi - 1)^2}$$

$$\xi = \frac{k_2}{k_1} \quad (0 < \xi < \infty)$$

$$P = 1 - \xi + \ln \xi$$

$$Q = 1 - \frac{1}{\xi} - \ln \xi.$$

In der Formel für T' ist bis auf P und Q alles positiv, somit wird das Vorzeichen von T' durch das Vorzeichen von P und Q bestimmt.

Für $\xi = 0$ ist $P = -\infty$. Mit wachsendem ξ steigt P, erreicht für $\xi = 1$ seinen Maximalwert $P = 0$, fällt dann wieder und wird für $\xi = \infty$ abermals $P = -\infty$.

Dasselbe läßt sich für Q zeigen.

Für alle Werte von ξ, bis auf $\xi = 1$, sind also P und Q negativ, daher ist auch T' negativ.

Für $\xi = 1$ wird T' von der Form 0:0. Der Wert dieser unbestimmten Form berechnet sich zu:

$$T' = -\frac{k_1' + k_2'}{2 k_1^2} < 0.$$

Es ist somit T' für positive Werte von k_1' und k_2' immer negativ, was zu beweisen war.



des 16. Abschnittes und unter Benutzung der Wärmetönung $H^{\cdot} + SO_4'' = HSO_4' - 50$ für τ_1 und τ_2 in Sulfat-Bisulfatlösungen:

$$\log \frac{\tau_1}{1,3} = -\frac{50}{406} = -0,1232 = \log 0,753,$$

$$\log \frac{\tau_2}{1,3} = -\frac{2 \times 50}{406} = -0,2464 = \log 0,567,$$

also die Werte:

$$\tau_1 = 0,98,$$
$$\tau_2 = 0,74.$$

Beide Werte sind nicht sehr sicher, weil sowohl 1,3 als namentlich die Wärmetönung — 50 mit Unsicherheiten behaftet sind. Weil seinerzeit für τ_2 auf experimentellem Wege $\tau_2 = 0,85$ gefunden wurde, vermögen wir umgekehrt hieraus und aus dem $\tau_2 = 1,3$ für stark saure Lösung die fragliche Wärmetönung zu berechnen, und erhalten so — 37 Ostwaldsche Kalorien. Alsdann folgt:

$$\tau_1 = 1,05,$$
$$\tau_2 = 0,85.$$

Es hat also τ_1 einen Wert, der wahrscheinlich etwas, aber nicht wesentlich größer als 1 ist, die Geschwindigkeit wird durch die Temperatur ein wenig erhöht. Dagegen ist τ_2 sicher kleiner als 1, die Geschwindigkeit nimmt mit der Temperatur ab. Der Temperaturquotient des Gesamtvorganges muß daher im allgemeinen zwischen 1,05 und 0,85 liegen.

Das seltene Phänomen der Zunahme der Reaktionszeit oder der Abnahme der Geschwindigkeit mit der Temperatur muß um so deutlicher in Erscheinung treten, je größer x_2 gegenüber x_1 ist. Für ein sehr kleines x_1 wird der Gesamtumsatz $x = x_2$, und dann muß für die Landoltsche Reaktion in der Jodid-Natriumsulfatlösung ein $Q_{10} = 0,85$ gefunden werden.

Die Durchrechnung des von mir 1915 gemachten Versuches mit einem deutlichen $Q_{10} < 1$ lehrt, daß unter den Bedingungen dieses Versuches x_1 gegenüber x_2 gerade noch vernachlässigt werden kann. Allerdings steckt in der Rechnung die durch die Inkonstanz von K_2 (Zeitgesetzwechsel!) bedingte Unsicherheit. Nach Kenntnis der Zeitgesetze hat man es aber nunmehr in der Hand, x_1 gegenüber x_2 beliebig klein zu machen und damit das seltene Phänomen noch deutlicher zu gestalten. Möglicherweise komme ich hierauf später einmal zurück.

19. Wie im Abschnitt 15 hervorgehoben worden ist, hat jede Bruttoreaktion ihre eigene Wärmetönung. Bezeichnen wir etwa die Wärmetönung der Methylacetatverseifung durch Natron mit U, also

$$CH_3COOCH_3 + OH' = CH_3COO' + CH_3OH + U,$$

so ist, weil

$$OH' + HCO_3' = H_2O + CO_3'' + 95,$$

die Methylacetatverseifung durch Soda:

$$CH_3COOCH_3 + CO_3'' + H_2O$$
$$= CH_3COO' + HCO_3' + CH_3OH + U - 95$$

um 95 Kalorien weniger exotherm als die Natronverseifung.

Die Reaktion mit dem größeren Q_{10} verläuft also weniger exotherm als die Reaktion mit dem kleineren Q_{10}. Wie ich seinerzeit dargetan habe[30]), bedingt dieser Zusammenhang zwischen Wärmetönung und Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit eine Regulierung der Reaktionsgeschwindigkeit bei adiabatischem Verlauf. Am promptesten wirkt die Regulierung bei den Reaktionen mit extremen Temperaturquotienten. Als Beispiele führe ich an:

$$8\,J' + JO_3' + 6\,HSO_4'$$
$$= 3\,J_3' + 6\,SO_4'' + 3\,H_2O + 1104 \quad (Q_{10} = 0,85),$$
$$3\,J_3' + 6\,A' + 3\,H_2O$$
$$= 8\,J' + JO_3' + 6\,HA - 762 \quad (Q_{10} = 100).$$

Erstere Reaktion verzögert ihren Verlauf durch Selbsterwärmung, letztere durch Selbstabkühlung.

Dieser Zusammenhang ist namentlich für mittlere Temperaturen bestimmend. Bei tiefen Temperaturen sind die Reaktionen alle exotherm und ihre Q_{10} sehr groß, ihr adiabatischer Verlauf reguliert sich also nicht, das ist aber auch nicht erforderlich, weil die Geschwindigkeit immer sehr klein ist. Bei hohen Temperaturen sind die Reaktionen endotherm, die Geschwindigkeiten groß und die Temperaturquotienten klein ($Q_{10} \doteq 1$). Die Geschwindigkeit vermag also durch Wärmezufuhr nur unwesentlich gesteigert zu werden und sie verzögert sich im adiabatischen Verlaufe — sehr rasche Reaktionen verlaufen immer mehr oder weniger adiabatisch — durch Selbstabkühlung.

20. Was die Geschwindigkeitskonstanten anlangt, so sind letztere bekanntlich Temperaturfunktionen, und zwar wächst das k ein und derselben Reaktion mit der Temperatur um so weniger, je höher die Temperatur und damit die Geschwindigkeit ist. Der Temperaturkoeffizient ist also um so kleiner, je höher die Temperatur. Was aber die k verschiedener, bei der gleichen Temperatur verlaufenden Reaktionen betrifft, so sind die k um so weniger mit der Temperatur veränderlich, je größer die Geschwindigkeit ist. Den Satz von der Antibasie zwischen Geschwindigkeit und Temperaturabhängigkeit hat Jul. Hirniak[31]) 1911 ausgesprochen und als „Antibasieregel" bezeichnet.

Die Antibasieregel ist ein besonderer Fall der von mir 1916 aufgezeigten „Parameterregel der Reaktionsgeschwindigkeit[32]). Nennt man alle Momente, die, wie Natur und Konzentration der Reaktionspartner, Temperatur, Medium, Katalyse, Belichtung, die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen, „Parameter der Reaktions-

geschwindigkeit", so sagt die Parameterregel: Je rascher eine Reaktion ist, um so geringer ist die Geschwindigkeitsänderung, welche ihr durch Variierung der Parameter erteilt werden kann.

Dasselbe läßt sich auch mit anderen Worten sagen, z. B.: Erhöht (verringert) man die Geschwindigkeit durch Veränderung eines oder mehrerer Parameter, so wird die Reaktion mit wachsender (abnehmender) Geschwindigkeit gegenüber allen Parameterveränderungen immer unempfindlicher (empfindlicher); oder: Reaktionen, die einem Parameter gegenüber labil (stabil) sind, sind dies auch gegenüber den anderen Parametern.

Somit nähern sich die chemischen Reaktionen hinsichtlich ihrer Beeinflußbarkeit durch äußere Momente mit wachsender Geschwindigkeit den einfachen Atomzerfallsreaktionen der radioaktiven Elemente, die durch keinerlei Maßnahmen in ihrer Geschwindigkeit verändert zu werden vermögen, mit abnehmender Geschwindigkeit den sicher sehr komplizierten Reaktionen des spontanen Zerfalls der Enzyme und Antigene, die nicht nur außerordentlich thermolabil (Q_{10} von der Größenordnung 10^2, 10^3 und darüber), sondern wahrscheinlich auch gegenüber allen anderen Parametern (Wasserstoffionkonzentration, Gifte, Belichtung) ungewöhnlich empfindlich sind. Bei ersteren Reaktionen scheinen vor allem die „treibenden Kräfte", bei letzteren vor allem die „Reaktionswiderstände" bestimmend für die Geschwindigkeit zu sein. Das gleiche wird man vielleicht für die sehr raschen, bzw. sehr langsamen chemischen Reaktionen annehmen dürfen.

Es ist einleuchtend, daß die durch die Parameterregel aufgedeckten Zusammenhänge den chemischen Reaktionen nach der Seite wachsender Geschwindigkeit Grenzen setzen, denen sich die Reaktionsgeschwindigkeiten asymptotisch nähern.

Sollen verschiedene Reaktionen unter dem Gesichtswinkel der Parameterregel betrachtet werden, so muß das Moment der Vergleichbarkeit gegeben sein. Wann letzteres vorliegt, sowie die Bedingungen, unter denen die Vergleichbarkeit als notwendige Voraussetzung für die Anwendung der Regel zurücktritt, habe ich seinerzeit erörtert.

Seither wurden vielfach Feststellungen gemacht, die unter die Parameterregel fallen. So hat Nil Ratan Dhar[33]), anscheinend in Unkenntnis meiner Arbeit über die Parameterregel vom Jahre 1916, folgende Zusammenhänge aufgedeckt:

Je größer die Geschwindigkeit einer Reaktion, um so geringer ist ihr Temperaturkoeffizient.

Der Temperaturkoeffizient einer posisiv katalysierten Reaktion ist kleiner als der der unkatalysierten. Der Temperaturkoeffizient fällt mit zunehmender Konzentration des positiven Katalysators.

Eine negativ katalysierte Reaktion hat einen größeren Temperaturkoeffizienten als die unkatalysierte. Der Temperaturkoeffizient steigt mit wachsender Konzentration des negativen Katalysators.

Temperaturempfindlichkeit und Lichtempfindlichkeit gehen Hand in Hand. Diejenigen Reaktionen, die am empfindlichsten gegen den Einfluß der Temperatur sind, verhalten sich auch gegen die Lichtstrahlung sehr empfindlich.

Unter Hinweis auf die Untersuchungen von W. C. Mc. C. Lewis und A. Lamble sowie meine Arbeiten hat H. E. Cox[34]) hinsichtlich der Mediumwirkung experimentell gezeigt, daß der Temperaturkoeffizient sich umgekehrt verhält wie die Geschwindigkeit der Reaktion in ähnlichen Lösungsmitteln.

Die Parameterregel ist also experimentell genügend gestützt. Eine weitere Aufgabe ist ihre theoretische Deutung. Diesbezüglich liegen — soweit ich sehe — zwei Versuche vor.

Der eine geht dahin, den Zusammenhang an der Hand der Arrheniusschen Aktivierungstheorie zu erklären[35]). Je größer die Geschwindigkeit und damit die Konzentration der aktiven Moleküle bereits ist, um so weniger vermag letztere und damit auch die Geschwindigkeit durch weitere Maßnahmen gesteigert zu werden.

Der andere nimmt von der Strahlungstheorie seinen Ausgang. Auf Grund der letzteren kommt Mc. Lewis[36]) zu dem notwendigen Schlusse, daß jedes Agens, das die Geschwindigkeit erhöht (vermindert), den Temperaturkoeffizienten vermindern (erhöhen) muß.

Wahrscheinlich haben beide Theorien ihre Berechtigung.

21. Die bisherigen Darlegungen galten den Zeitgesetzen und den Geschwindigkeitskoeffizienten und ihrer Veränderlichkeit mit den Versuchsbedingungen. Geringer ist das Ergebnis an allgemeinen Gesichtspunkten hinsichtlich der Frage nach dem Reaktionsmechanismus oder dem Reaktionsweg, den die chemischen Reaktionen gehen. Daß dieser Weg nicht immer der nächste oder direkte ist, lehren zahllose Erfahrungen, vor allem die Erscheinung der „induzierten Reaktionen".

Ein Satz, der es für sich beansprucht, den Reaktionsweg den chemischen Vorgängen vorzuzeigen, ist das bekannte, sogenannte Ostwaldsche „Reaktionsstufengesetz". In Aussagen von Horstmann und Jul. Thomsen hat dieser Satz seine Vorläufer, worauf Nernst[37]) bzw. N. Bjerrum[38]) hingewiesen haben. Ich habe gezeigt, daß der Satz bereits 1842 von Gay-Lussac als „allgemeine Regel" aufgestellt wurde[39]).

Als allgemein gültiges Gesetz ist der Satz nicht aufrechtzuhalten[40]), als häufig stimmende „Regel" kann man ihn gelten lassen, er vermag



aber dann nichts Positives auszusagen. Von heuristischem Werte wird erst die Sache, wenn sich Zusammenhänge zwischen der Art der Stufenfolge und anderen Erscheinungen oder Größen feststellen lassen.

Einen solchen Zusammenhang zwischen der Art der Stufenfolge und der Reaktionsgeschwindigkeit glaube ich mit dem „Reguliergesetz“ aufgefunden zu haben [41]). Es besagt, daß bei geringer Geschwindigkeit stabilere, bei großer Geschwindigkeit weniger stabile Produkte aus der Reaktion hervorgehen. Sind letztere einmal erreicht, so verläuft von da ab die Bildung der stabileren Produkte gehemmt gegenüber der Bildungsgeschwindigkeit der stabileren Produkte aus dem Ausgangssystem.

Eine weitere Frage ist die theoretische Deutung dieses Satzes. Soweit es sich um heterogene Reaktionen, um die Bildung neuer Phasen handelt, liegen Erklärungsversuche bereits vor [42]). Was die Reaktionen in homogenen Systemen anlangt, so erscheinen mir folgende Überlegungen berechtigt und als Arbeitshypothese geeignet.

Mannigfache Erfahrungen, insbesondere an Oxydations-Reduktionsreaktionen, sprechen dafür, daß bei chemischen Reaktionen zwischendurch außerordentlich labile reaktionsfähige Stoffe gebildet werden, die in dem Maße, als sie sich bilden, wieder weggefangen werden. Bezeichnet A das Ausgangssystem, Z das beständige, Y das weniger beständige Reaktionsprodukt, sind also $A \rightarrow Y$, $A \rightarrow Z$, $Y \rightarrow Z$ freiwillig verlaufende Vorgänge, und ebenso auch $X \rightarrow A$, $X \rightarrow Y$, $X \rightarrow Z$ freiwillig verlaufend, so herrscht im Falle des Verlaufes $A \rightarrow Y$ nahezu Gleichgewicht in bezug auf $X \rightleftarrows Y$, im Falle des Verlaufes $A \rightarrow Z$ Gleichgewicht in bezug auf $X \rightleftarrows Z$. In beiden Fällen ist $A \rightarrow X$ geschwindigkeitsbestimmend.

$$\begin{array}{c} A \rightleftarrows X \rightleftarrows Y \\ \uparrow\downarrow \\ Z \end{array}$$

Ist die Geschwindigkeit $A \rightarrow X$ gering, so ist auch die laufende Konzentration von X gering, und es vermag nur jenes Produkt gebildet zu werden, das mit der geringen Konzentration von X im Gleichgewicht ist. Das ist das stabilere Reaktionsprodukt Z. Das weniger stabile Y kann sich nur bei großer Geschwindigkeit $A \rightarrow X$ und damit großer laufender Konzentration X bilden.

Der Zwischenstoff X ist sowohl energetisch wie kinetisch instabil, die aktiven Moleküle der Arrheniusschen Theorie sind es bloß in energetischer Hinsicht. Bei Bildung der letzteren herrscht Gleichgewicht in bezug auf $A \rightleftarrows X$ und geschwindigkeitsbestimmend ist nicht $A \rightarrow X$, sondern die Weiterreaktion des aktiven Moleküls X. Sehr wahrscheinlich spielen beide Arten von labilen Zwischenstoffen ihre Rolle im Reaktionsverlaufe.

22. Übersehen wir zum Schlusse die dargelegten Zusammenhänge — die Beziehungen zwischen Geschwindigkeit und Zeitgesetz (Zeitgesetzwechsel), die Beziehungen zwischen Wärmetönung und Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit, die Beziehungen zwischen Geschwindigkeit und Parameterempfindlichkeit der Reaktionen (Parameterregel), die Beziehungen zwischen Geschwindigkeit und Art der Stufenfolge (Reguliergesetz) —, so ist allen diesen Zusammenhängen eines gemeinsam. Alle wirken einem allzu starken Geschwindigkeitsanstieg entgegen, sie sind Geschwindigkeitsregulatoren, sie sorgen — in populärer Sprache — dafür, daß die Bäume nicht in den Himmel wachsen. Ich sehe in dieser Feststellung das wichtigste Ergebnis meiner langjährigen Beschäftigung mit den Problemen der chemischen Kinetik.

Zusammenfassung.

Die Landoltsche Reaktion, die in Lösungen von schwefeliger Säure und überschüssiger Jodsäure statthat, setzt sich bekanntlich aus folgenden Teilreaktionen zusammen:

$$JO_3' + 3\,SO_3'' \rightarrow J' + 3\,SO_4'' \quad \ldots\ldots (1),$$
$$JO_3' + 6\,H^{\cdot} + 5\,J' \rightarrow 3\,J_2 + 3\,H_2O \quad \ldots (2),$$
$$3\,J_2 + 3\,SO_3'' + 3\,H_2O \rightarrow 6\,J' + 6\,H^{\cdot} + 3\,SO_4'' \;. (3).$$

Von den drei Reaktionen des Stufenschemas verlaufen (1) und (2) langsam gegenüber (3), bestimmen also die Reaktionszeit. Weil der Reaktion (2) die rasche Reaktion (3) folgt, beide Gleichungen in Summe Gleichung (1) ergeben, ist Reaktion (1) bis zum Augenblick des Umschlages die „Bruttoreaktion“.

Macht man, indem man dem Reaktionsgemisch von vornherein Jodid zusetzt, die Reaktion (2) rasch gegenüber (1), so wird alles Sulfit nach (2) und (3) oxydiert, und Reaktion (2) allein gibt das Tempo an.

Nach den Messungen von S. Dushman gilt für diese Recktion das Zeitgesetz:

$$-\frac{d\,[JO_3']}{dt} = K_2\,[JO_3']\,[J']^2\,[H^{\cdot}]^2 .$$

Im Umschlagspunkt ist alles Sulfit eben wegoxydiert, die Anfangskonzentration des letzteren also ein Maß für die Länge der von der Reaktion (2) durcheilten Reaktionsbahn. Wählt man alle variablen Konzentrationen groß gegenüber Sulfit, so verläuft die Reaktion (2) mit konstanter Geschwindigkeit, und für die Reaktionszeit muß daher gelten:

$$\text{Reaktionszeit} = \text{prop.}\,\frac{[SO_3'']}{[JO_3']\,[J']^2\,[H^{\cdot}]^2} .$$

Diese einfache Beziehung wurde experimentell verifiziert. In dieser Ausführungsform ist die Landoltsche Reaktion als Vorlesungsversuch für die Zwecke der Demonstration des Begriffes der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit besonders geeignet.

Für die Reaktion (1) wurde aus der Folgewirkung das Zeitgesetz gefunden:

$$\frac{-d[JO_3']}{dt} = K_1[JO_3'][SO_3''][H^\cdot]$$

während sich für die Reaktion (2) aus der Folgewirkung dasselbe Zeitgesetz ergab wie für die isolierte Reaktion (2).

Die Koeffizienten K_1 und K_2 wurden ausgewertet und über einen sehr weiten Bereich der Konzentrationen überprüft. Die Befunde bezüglich K_2 deckten sich mit den Ergebnissen der Messungen von Dushman.

Im Zusammenhang mit diesen Experimentaluntersuchungen wurden allgemeine Fragen der chemischen Kinetik erörtert.

Es wurde gezeigt, daß die chemischen Reaktionen einem bestimmten Zeitgesetze im allgemeinen nur über einen begrenzten Bereich der Konzentrationen und der Geschwindigkeit gehorchen. Sie unterliegen einem „Zeitgesetzwechsel". So wird die Konstante K_2 der Jodid-Jodatreaktion mit zunehmender Geschwindigkeit merklich kleiner, was sowohl aus den eigenen Messungen, als auch aus den Dushmanschen übereinstimmend hervorgeht.

Die Temperaturquotienten der Reaktionsgeschwindigkeit $Q_{10} = K_{t+10} : K_t$ gelten jeweils immer nur für eine ganz bestimmte „Bruttoreaktion". Im Falle der Bruttoreaktionen

$$JO_3' + 6H^\cdot + 8J' = 3J_3' + 3H_2O$$
$$JO_3' + 6HSO_4' + 8J' = 3J_3' + 6SO_4'' + 3H_2O$$

ist für die erste Reaktion $Q_{10} = 1{,}3$, für die zweite $Q_{10} = 0{,}85$. Diese beiden Temperaturquotienten sind miteinander durch die Zeitgesetze der Bruttoreaktionen und die Wärmetönung der Reaktion

$$H^\cdot + SO_4'' = HSO_4'$$

formelmäßig verknüpft. Beide Bruttoreaktionen haben auch ihre eigenen Wärmetönungen. Die Beziehungen zwischen letzteren und den Q_{10} regeln den adiabatischen Verlauf der Reaktionen.

Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Natur der Reaktionsteilnehmer, Temperatur, Katalyse, Belichtung und Medium wird durch die „Parameterregel", die Beziehung zwischen Geschwindigkeit und Art der Stufenfolge durch das „Reguliergesetz" geregelt.

Graz, Ostern 1922.

1) B. **54**, 2521 (1921). — 2) Vgl. z. B. Ch.Z. **40**, 561 (1916). — 3) Z.El.Ch. **23**, 8 (1917). S. a. J. Eggert und B. Scharnow, Z.El.Ch. 27, 455 (1921). — 4) H. Landolt, B. **19**, 1317 (1886) und **20**, 745 (1887). — 5) Die Darstellung ist eine bildliche. Tatsächlich setzt man für die „Länge der Reaktionsbahn" eine „Konzentration", so daß die Reaktionsgeschwindigkeit von der Dimension Konzentration/Zeit wird. — 6) J.of phys.Ch. **8**, 453 (1904). 7) Die Potenz von [J'] ist nur beiläufig 2, genauer 1,8 bis 1,9. — 8) W. Nernst, Theoret. Chemie, 8./10. Aufl., S. 645 (Stuttgart 1921). — 9) Vgl. etwa M. **32**, 815 (1911) und **41**, 339 (1920). — 10) M. **36**, 211 insbes. 230 (1915). — 11) Literatur bei A. Skrabal und S. R. Weberitsch, M. **36**, 211 (1915). — 12) Sitzber. der Ges. zur Beförderung der ges. Naturw. zu Marburg. Nr. 2 vom 14. Febr. 1912. — 13) Aus den Messungen von Dushman bei verschiedenen Temperaturen folgt im Mittel für Q_{10} gleichfalls 1,3. — 14) Nachzutragen wären, wie schon angedeutet, einige Nebenerscheinungen, wie etwa die Beschleunigung der Reaktion durch Chlorion, worauf ich demnächst zurückkommen will. — 15) S. A. Skrabal und Mitarbeiter, M. **28**, 319 (1907); **30**, 51 (1909); **32**, 167, 185 und 815 (1911); **33**, 99 (1912); **35**, 697 und 1157 (1914); **36**, 211 und 237 (1915); **37**, 191 und 535 (1916). Hier auch die übrige Literatur. — 16) A. Skrabal und E. Singer, M. **40**, 363 (1919). — 17) A. Skrabal und G. Muhry, M. **42**, 47 (1921). — 18) A. Skrabal und E. Singer, M. **41**, 339 (1920). — 19) M. **35**, 1157, bes. 1206 (1914). — 20) A. Skrabal und E. Singer, M. **40**, 363 (1919). — 21) Ph.Ch. **4**, 226 (1889). — 22) Analog ist es in (49) und (52) gar nicht das CO_3'' und HCO_3', die reagieren, sondern das OH', das sich nach (50) und (54) mit CO_3'' und HCO_3' ins Gleichgewicht setzt, und das die „aktive Form" der verseifenden Soda ist. — 23) Koninkl. Akad. von Wetensch. Amsterdam, P.Ch.S. **23**, 313 (1920). Eines meiner Resultate ist hier nicht richtig wiedergegeben: Der Temperaturquotient der Jodatbildung in Natriumacetat (Reaktion 65 oben) ist nicht 2 — das wäre ja nichts Absonderliches — sondern von der Größenordnung $10^2 = 100$. — 24) N. R. Dhar, A.ch. [9] **11**, 130 insbes. 206 (1919). — 25) Ph Ch. **67**, 129 (1909). — 26) A.ch. [9] **11**, 130 (1919). — 27) M. **37**, 495 (1916). — 28) Loc. cit. S. 11, Fußnote. In dieser Fußnote ist ein sinnstörender Schreib- oder Druckfehler stehen geblieben; In der letzten Zeile soll es statt „schneller" wohl „langsamer" heißen. — 29) Z.El.Ch. **21**, 461 (1915). — 30) M **35**, 1220 (1914); Verhdlg. der Ges. deutscher Naturf. und Ärzte **85**, II 1, S. 306 (1913); M. **36**, 211 (1915). — 31) J. Hirniak, Beiträge zur chemischen Kinetik, Lemberg 1911. — 32) M. **37**, 495 (1916). — 33) Soc. **111**, 690 und 707 (1917); A.ch. [9] **11**, 130 (1919); Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam. P.Ch.S. **21**, 1042 (1919); Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, Wisk. on Natk. Afd. **29**, 82 und 488 (1920); Z.a.Ch. **119**, 177 (1921). — 34) Soc. **119**, 142 (1921). — 35) A. Lamble und Mc. Lewis, Soc. **105**, 2330 (1914); N. R. Dhar, A.ch. [9] **11**, 130 bes. 206 (1919). — 36) Soc. **109**, 796 (1916). Vgl. auch R. Marcelin, C.r. **157**, 1419 (1913); **158**, 116 und 407 (1914); F. O. Rice, Rep. Brit. Assoc. 397 (1915); M. Polanyi, Z.Ph. **3**, 31 (1920); S. Dushman, Am.Soc. **43**, 397 (1921); Mc. C. Lewis, Philos. [6] **39**, 26 (1920). — 37) Z.El.Ch. **14**, 531 (1908). — 38) B. **42**, 4971 (1909). — 39) A. Skrabal, Die induzierten Reaktionen, Ahrens Sammlung **13**, 321 (1908). — 40) Vgl. u. a. G. Tammann, Ph.Ch. **69**, 569 (1909) und W. Nernst, Theoret. Chem., 8./10. Aufl., S. 754, (Stuttgart 1921). — 41) M. **32**, 894 (1911). — 42) Siehe A. Smits, Theorie der Allotropie, Leipzig 1921. Ferner M. Volmer und J. Estermann, Ph.Ch. **99**, 383 (1921).

(Eingelaufen 8. April 1922.)

DAS REIBEN DER GEFÄSSWAND MIT DEM GLASSTABE. NOTIZ.

Von *Robert Fricke*.

Immer noch findet man ab und zu in den Lehrbüchern, vor allem der analytischen Chemie, die irrige Ansicht vertreten, daß es die „mechanische Erschütterung" der Flüssigkeitsteilchen sei, die beim Reiben der Gefäßwand mit dem Glasstabe die Kristallisation aus der übersättigten Lösung einleite. Daß dem **nicht** so ist, sondern vielmehr durch das Reiben sich vom Glase feine Teilchen loslösen, die dann in bekannter Art als



Kristallisations- (resp. u. U. Koagulations)keime wirken, kann man in einfacher Weise demonstrieren.

Es dürfte manchem Fachgenossen nicht bekannt sein, daß man durch etwas längeres Reiben der Gefäßwand mit dem Glasstabe stets einen „Niederschlag" erzielen kann, auch in — destilliertem Wasser. Hierzu fülle man nur ein Reagenzröhrchen 3—4 cm hoch mit destilliertem Wasser und reibe einige Zeit. Alsbald macht sich eine allmählich immer stärker werdende weißliche Trübung bemerkbar, die aus feinen abgeriebenen Glasteilchen besteht. Die so gebildete Glassuspension setzt sich im Verlauf einiger Stunden als weißer Niederschlag zu Boden.

Es erscheint wohl richtig, den oft mit Fleiß die Wand des Gefäßes mit dem Glasstab bearbeitenden chemischen Anfänger hierauf aufmerksam zu machen, damit er sich nicht bei seine Reaktionen u. U. Selbsttäuschungen hingibt.

Andererseits besitzt man so ein einfaches Mittel zur Herstellung von Glassuspensionen in den verschiedensten Lösungsmitteln, deren Beständigkeit unter Umständen durch Zusatz peptisierend wirkender Substanzen noch erhöht werden kann. Auch für die Gewinnung kleiner Mengen feinen Glaspulvers im Laboratorium kann das Verfahren Verwendung finden.

Münster i. Westf. Chemisches Institut der Universität, im März 1922.

BERICHT ÜBER DIE TÄTIGKEIT DER PHYSIKALISCH-TECHNISCHEN REICHSANSTALT IM JAHRE 1920. (AUSZUG.)

Abteilung I.

Unterabteilung I a.

1. Energieumsatz bei photochemischen Vorgängen[1]).

Um die photochemischen Messungen von der Inkonstanz der Funkenstrahlung unabhängig zu machen, wurde die aus dem Photolyten kommende Strahlung während der ganzen Dauer des Versuchs in kleinen Zeitintervallen bolometrisch gemessen und aus den erhaltenen Werten das Mittel genommen. Die Beziehung dieses Mittelwertes zu der auffallenden Strahlungsenergie ist durch einen besonderen Versuch vorher zu bestimmen. Die Methode ist nur anwendbar bei nicht zu starker Absorption und wurde benutzt, um die Ozonisierung des Sauerstoffs von 47 kg/cm^2 Druck durch $\lambda = 0{,}207\ \mu$ zu messen. Das Einsteinsche Gesetz zeigt sich hier wieder nahezu erfüllt, die Wirkung überstieg sogar die von diesem Gesetz geforderte um einige Prozent, während sie bei $\lambda = 0{,}253$ wieder weit hinter jenem Gesetz zurückblieb.

Die Arbeit ist in den Druck gegeben, sie enthält außerdem eine Untersuchung des benutzten Resonanzinduktors sowie der als Strahlungsquelle dienenden Funken. Bei der Eichung des Bolometers mit der Hefner-Lampe empfiehlt es sich, die Blendengröße zu variieren, um festzustellen, ob der bestrahlte Fleck klein genug ist. — Endlich wird eine weitere Beziehung zwischen photochemischer Wirkung und chemischer Wirkung stiller Entladung erörtert, indem eine gcal eine weit größere Zahl von O_3 als von NH_3-molekeln spaltet, mag sie diesen Gasen in Form von Strahlung oder von elektrischer Energie zugeführt werden.

2. Energieumsatz bei der Kohlensäure-assimilation in grünen Zellen[2]).

Als Lichtquelle diente prismatisch in einem sehr lichtstarken Spektrometer zerlegtes Bogenlicht, dessen Intensität mittels eines geeichten Bolometers absolut gemessen und vermöge einer besonderen Bogenlampenkonstruktion (vgl. unten) bis auf einige Prozent konstant gehalten wurde. Als Versuchsobjekt wurde eine Grünalge (Chlorella vulgaris) verwandt, welche in einer wäßrigen Natriumcarbonatbicarbonatlösung oder in einer mit 4% CO_2 gesättigten Knoopschen Nährflüssigkeit suspendiert war. Bei den zu verschiedenen Jahreszeiten aufgenommenen 80 Versuchsreihen wurde — außer im Blau — unter Bedingungen gearbeitet, bei denen die photochemische Wirkung der absorbierten Strahlung proportional war. Es ergaben sich an verschiedenen Tagen unter gleichen äußeren Bedingungen (Temperatur, Kohlensäuredruck) für denselben Wellenlängenbezirk erhebliche Unterschiede des Nutzeffekts, welche weit außerhalb der Versuchsfelder lagen. Die bisher erhaltenen höchsten Nutzeffektziffern sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt, wobei als Nutzeffekt das Verhältnis der gewonnenen chemischen Arbeit zur absorbierten Strahlungsenergie bezeichnet ist. φ bedeutet die Zahl der durch eine absorbierte Grammcalorie zersetzten Mole an Kohlensäure. Die Intensität der Strahlung pro cm^2 der bestrahlten Algensuspensionsfläche betrug hierbei in allen Farben etwa $2 \cdot 10^{-4}$ cal/sec.

Farbe:	Rot	Gelbrot	Orange	Gelb	Grün	Blau
Wellenlänge in $\mu\mu$	660—710	600—650	570—610	550—590	510—550	445—500
Nutzeffekt (proz.)	14	20	23	21	15	13
$\varphi \cdot 10^5$	0,12	0,17	0,20	0,18	0,13	—

3. Konstruktion einer Gleichstrom-Bogenlampe mit geringen Intensitätsschwankungen[3]).

Weitgehende Konstanz des Bogenlichts wurde dadurch erzielt, daß als positive Kohle statt der üblichen, eventuell rotierenden Dochtkohlen eine langsam rotierende negative 12 mm Homogenkohle Marke E der Firma Gebr. Siemens & Co., Lichtenberg, in Horizontallage benutzt wurde, der schräg von unten eine homogene 9 mm Graphitkohle in 3 bis 4 mm Abstand entgegenstand, wobei der Strom beide Kohlen in bekannter Weise nahe dem Bogen durch federnde Silberbacken zugeführt wurde.

Belastet man ein solches Kohlenpaar konstant mit 95 A und stellt die Spitze der negativen Kohle so ein, daß sie ca. 2 mm über die Unterkante der positiven ragt, so brennt die positive Kohle unter lebhaftem Zischen völlig plan und gerät auf der ganzen Vorderfläche in gleichmäßige Glut. Der Abbrand der positiven Kohle ist der hohen Strombelastung entsprechend erheblich, nämlich 7 mm/min, der der negativen nur ca. 2 mm/min. Die spektralbolometrisch kontrollierten Intensitätsschwankungen einer solchen Bogenlampe überschritten während einer Kohlenbrenndauer (35 min) nach kurzem Einbrennen im Sichtbaren einige Prozent nicht. Andere Kohlensorten, Abstände und Belastungen erwiesen sich als wesentlich ungünstiger. Bie Bogenlampe ist mit automatischen Vorschub versehen; Versuche mit dünneren Kohlen und geringeren Stromstärken sind in Aussicht genommen.

5. Wasserstoffspektrum[5]).

Auf Grund einer Anregung des Herrn Prof. W. Wien in der Sitzung des Kuratoriums vom 10. März 1920 wurde die Interferenzfähigkeit der Balmer-Serie und des Vielinienspektrums des Wasserstoffs untersucht. An Stelle des in der Reichsanstalt nicht vorhandenen Interferometers von Fabry und Perot wurde ausschließlich das

Interferenzspektroskop von Lummer und Gehrcke verwendet und die genannten Spektren hinsichtlich Feinstruktur, Intensitätsverteilung und Breite untersucht.

Durch Verwendung einer geeigneten Geisslerschen Röhre von weitem Durchmesser und folgeweise kleiner Stromdichte gelang es, die Balmer-Serie frei von den störenden Momenten des intramolekularen Stark-Effekts darzustellen. Es wurde innerhalb der Messungsfehler Konstanz der Schwingungsdifferenzen der beiden Komponenten jeder Balmer-Linie erhalten und der Wert $\Delta\nu = 9{,}0 \cdot 10^9$ gefunden. Dieser Befund weicht erheblich von früheren Messungen anderer Beobachter ab, denen ein weniger geeignetes Erzeugungsverfahren der Linien zur Verfügung stand (s. Anhang 2, Nr. 6).

Zur Messung der Intensitätsverteilung und Breite verfuhr man folgendermaßen: mit einer kleinen rotierenden Blende wurde die Belichtung des Kollimatorspalts ungleichförmig gemacht, derart, daß man je nach Bedarf eine kontinuierliche oder diskontinuierliche Skala von Belichtungsstärken erhielt, die durch die angewandte Blendenform bedingt war. Diese Vorrichtung war so angeordnet, daß längs der einzelnen Interferenzmaxima die Skala von Belichtungsstärken sich photographieren ließ. Es entstanden so Kurven gleicher Schwärzung, aus welchen die Intensitätsverteilung der Spektrallinien ausgewertet werden konnte. Ein Bild einer solchen Aufnahme zeigt Fig. 1. Zur Messung der sogenannten Breite der Spektrallinien bedarf man der Kenntnis derjenigen Schwärzung, welche durch die halbe Intensität der maximalen Schwärzung gegeben ist. Hierzu wurde einfach eine Aufnahme mit halber Belichtungsdauer benutzt; die maximale Schwärzung dieser Aufnahme gibt die gesuchte Schwärzung an.

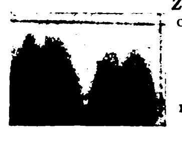


Fig. 1.

Es erwies sich als praktisch, die Interferenzstreifen gleich bei der ersten photographischen Aufnahme zu vergrößern, und zwar nur in der Richtung senkrecht zu den Streifen. Hierzu wurde eine planparallele Glasplatte bei Austrittswinkeln des Lichts von 70 bis 80° verwendet, die hinter die als Interferenzspektroskop dienende Platte in den Strahlengang so eingefügt war, daß die Streifensysteme beider Platten parallel waren. Es entsteht dann ein in einer Dimension vergrößertes Bild der Interferenzstreifen des Interferenzspektroskops, das von sehr engen Interferenzstreifen der zweiten Platte durchzogen ist; diese engen Streifen haben den Vorteil, bei der Entwicklung der photographischen Platte Überlagerungen der verschiedenen Schwärzungen der verschiedenen Plattenteile zu vermindern.

Folgende Tabellen geben die Messungsergebnisse für die beiden Wasserstoffspektren wieder; Tabelle I bezieht sich auf die Balmer-Serie, Tabelle II auf das Viellinienspektrum; es bedeuten:

λ Wellenlänge im $\mu\mu$,

$\Delta\lambda$ Abstand der beiden Komponenten einer Balmer-Linie in Å-E,

$\Delta\nu$ Differenz der Schwingungszahlen der beiden Komponenten,

$\delta\lambda$ Breite einer einzelnen Komponente in Å-E.

Bei der Berechnung der Breite werden die Angaben von Schönrock [Ann. d. Physik **20**, 1000 (1906)] benutzt.

Tabelle I.

λ	H_α	H_β	H_γ	H_δ
$\Delta\lambda$	0,13	0,071	0,055	0,043
$\Delta\nu \cdot 10^{-9}$ (1/sec)	9,06	8,9	8,8	7,7
$\delta\lambda$ beob.	0,045	0,032	0,024	—
$\delta\lambda$ ber.	0,042	0,031	0,027	0,025

Tabelle II.

$\lambda =$	626 (sehr lichtschwach)	614	602	554	542	504	466
$\delta\lambda$ beob. $=$	0,035	0,030	0,025	0,0225	0,026	0,024	0,0195
$\delta\lambda$ ber. $=$	0,029	0,028	0,0275	0,025	0,0245	0,023	0,021

Die Genauigkeit der Messungen für $\Delta\nu$ beträgt bei den ersten Gliedern der Balmer-Serie $\pm 4\,\%$. Die Beobachtungen bestätigen die Auffassung, daß die Balmer-Serie von H-Atomen, das Viellinienspektrum von H_2-Molekeln ausgesandt wird.

6. Struktur feinster Spektrallinien[5]).

Nachdem die Serienlinien einer großen Zahl von Elementen hinsichtlich ihrer Linienstruktur untersucht worden sind, ist der Frage nach der Struktur der Bandenspektra nähergetreten worden. Hierzu wurde ein auf dem Gebiet der Bandenspektra erfahrener Gelehrter, Herr Dr. Glaser, zugezogen. Die Bandenspektra von Hg, C, Mg im Vakuumlichtbogen ergaben bei Kreuzung mit einem lichtstarken Spektrographen von Schmidt & Haensch scharfe Interferenzstreifen im Interferenzspektroskop. Trabanten wurden nicht gefunden, aber die Spektra zeigten ähnliche Moirémuster, wie sie Wood [Ph.Z. **8**, 607 (1907)] für das Spektrum des Titans beobachtet hat. Diese Muster sind ein Anzeichen dafür, daß in den Bandenspektren außerordentlich genaue Gesetzmäßigkeiten der einzelnen Wellenlängen gelten; sie können zur Aufklärung der Zusammenhänge unter den Einzelgliedern dieser sehr verwickelten Spektren dienen.

7. Messung von e/m[6]).

Der im vorjährigen Tätigkeitsbericht erwähnte Aufbau zu einer genauen e/m-Bestimmung ist hinsichtlich der Erzeugung und Messung des Magnetfeldes beendet worden. Insbesondere wurde die große Magnetisierungsspule von Bestelmeyer neu justiert und das Feld vollständig durchgemessen. Es ergab sich Übereinstimmung mit den alten, 10 Jahre zurückliegenden Angaben von Bestelmeyer.

8. Prüfungen von radioaktiven Präparaten[7]).

Die Prüftätigkeit des Laboratoriums hat in diesem Berichtsjahr weiter zugenommen. Es wurden nach der Gammastrahlen-Methode 181 (146) Präparate, darunter 61 Mesothor- und 8 Radiothorpräparate geprüft. Der Gesamtgehalt aller Präparate entsprach 3037 (2664) mg Radium-Element, der Gesamtgehalt der Mesothor- und Radiothorpräparate entsprach 1353 bzw. 147 mg. Prüfungsanträge für schwach-radioaktive Präparate lagen nur in beschränktem Umfange vor.

9. Reichweitemessungen[8]).

Die bereits im Vorjahre begonnene Untersuchung über die Reichweite der α-Strahlen ist nahezu abgeschlossen. Eine möglichst exakte Messung der Reichweiten sämtlicher α-Strahler unter möglichst gleichartigen Bedingungen war das Ziel dieser Arbeit. Ihre Inangriffnahme war um so dringlicher, als die bisher vorliegenden Messungen sich nur auf einzelne Gruppen von α-Strahlern erstreckten, wobei die Vergleichbarkeit der Zahlen durch die verschiedenen Meßmethoden wie durch die ungenügende Definition der Reichweite stark beeinträchtigt war. Andererseits trat die Unzulänglichkeit des vorhandenen Zahlenmaterials bei den Reichweiten besonders stark hervor, da die quantitativen Beziehungen, welche zwischen der Reichweite und anderen atomaren Konstanten, vor allem der Lebensdauer der



α-Strahler bestehen, numerische Nachprüfung dringend erfordern.

Die Meßgenauigkeit konnte gegenüber früheren Versuchen vor allem durch die Anwendung eines Verfahrens erheblich gesteigert werden, welches den Einfluß der Schichtdicke der strahlenden Substanz eliminierte, eine Fehlerquelle, die früher fast gänzlich unberücksichtigt blieb. Bekanntlich wird die Reichweite schon bei relativ sehr dünnen Schichten durch die Absorption der Strahlen in der Substanz selbst merklich reduziert. Die dadurch bedingte Korrektion wurde ermittelt, indem der zu messenden Substanz A so viel Radium C beigemengt wurde, daß seine Aktivität die der Substanz A etwa um das Hundertfache überstieg. Mit der so überaktivierten Strahlungsquelle wurde zunächst die Reichweitenkurve für Radium C aufgenommen, die natürlich die Abweichungen aufwies, welche durch die Schichtdicke der Substanz A bedingt waren. Wenn dann nach Ablauf von einigen Stunden Radium C ganz ausgeklungen war, wurde eine zweite Kurve aufgenommen, die jetzt der ungleich langlebigeren Substanz A entsprach und die auf Grund der Erfahrungen an der Radium C-Kurve entsprechend korrigiert werden konnte. Die Reichweite von Radium C selbst, das ja als aktiver Niederschlag in unendlich dünner Schicht erhältlich ist, kann ohne weiteres direkt gemessen werden.

10. Zahl der α-Strahlen von Radium[9]).

Unter Benutzung der hier ausgearbeiteten Zählmethode[10]), welche auf der Auslösung von Spitzenentladungen beruht, wurde eine Bestimmung der von einem Gramm Radium pro Sekunde emittierten α-Teilchen in Angriff genommen. Bisher liegen nur zwei direkte Bestimmungen dieser Zahl vor (Rutherford und Geiger 1908; Hess und Lawson 1918). Die Abweichung der beiden Zahlenwerte ($3{,}48$ bzw. $3{,}72 \cdot 10^{10}$) ließen eine Neubestimmung mit erweiterten Hilfsmitteln wünschenswert erscheinen. Die erreichten Verbesserungen liegen außer in der einfachen und einwandfrei arbeitenden Zählmethode in zwei Richtungen: einmal wird als Strahlenquelle Radiumemanation statt des für genaue Messungen viel zu kurzlebigen Radium C benutzt; zweitens werden alle Zählungen photographisch registriert, so daß die bei direkter Beobachtung mit dem Auge recht erheblichen Unsicherheiten ausgeschaltet werden.

11. Zählung und Reichweite von Rückstoßatomen[11]).

Eine ebenfalls unter Anlehnung an die erwähnte Zählmethode ausgeführte Untersuchung über Rückstoßatome, welche im wesentlichen bereits in der Vorkriegszeit ausgeführt worden war, gelangte zur Veröffentlichung (s. Anhang 2 Nr. 7). Die Zählmethode konnte derartig modifiziert werden, daß auch die Rückstoßatome, deren Reichweite in Luft von Atmosphärendruck nur etwa $^1/_{100}$ cm beträgt, gezählt werden konnten. Unter Verwendung des aktiven Niederschlags der Thoremanation wurde die Emission der Rückstoßstrahlen in Luft und Wasserstoff näher untersucht.

Abteilung II.

Unterabteilung IIa.

2. Polarisationskapazität wäßriger Elektrolyte bei Hochfrequenz[12]).

Die Messung der Polarisationskapazität wäßriger Elektrolyte ist bis jetzt nur bis zu Frequenzen von etwa 10000/sec durchgeführt. Es ist aber besonders im Hinblick auf die Anwendung elektro-medizinischer Apparate von Interesse, diese Größe auch bis zu den höchsten jetzt erreichbaren Frequenzen zu untersuchen. Hierfür sind verschiedene Methoden in Aussicht genommen. Die Untersuchung ist noch im Stadium der Vorversuche, z. T. macht sich der Mangel an Apparaten hindernd bemerkbar.

3. Verhalten von Permutit[13]).

Die Untersuchung der Leitfähigkeit von Mischungen von Kalium- und Blei-, sowie Kalium- und Cadmium-Permutiten wurde zu Ende geführt, die von Lithium-, Cadmium- und Kalium-Chrom-Permutiten daran angeschlossen. Die Ursache der starken Abweichung der Leitfähigkeit der Gemische von der Mischungsregel wurde gefunden und eine Formel zu Berechnung der Leitfähigkeit der Mischungen aufgestellt, die mit den Beobachtungen gut übereinstimmt. Die Versuche sind veröffentlicht (Anh. 2, Nr. 32). Für eine größere Anzahl Permutite wurde das Molvolumen ermittelt. Aus dem Molvolumen ergibt sich das Kationenvolumen der Basen der Permutite, wenn das Anionenvolumen bekannt ist. Die Versuche sind nahezu abgeschlossen. Bei diesen Versuchen wurde zur Orientierung eine Anzahl Basengleichgewichte im Permutit und die zugehörigen Leitfähigkeiten der Permutitmischungen gemessen. Die Ergebnisse werden veröffentlicht.

4. Elektrolytische Ventilwirkung[13]).

Die systematische Durcharbeitung des Gebietes wurde fortgesetzt. Die Erscheinung der Formierung wurde am Tantal gründlich untersucht, wobei sich einige neue Gesetzmäßigkeiten ergaben. Die Versuche werden weitergeführt.

5. Metallkristalle[13]).

Da die Untersuchung der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit einheitlicher Metallkristalle von großem theoretischem Interesse ist, wurden Versuche zur Herstellung großer Metallkristalle begonnen, nachdem eine Umfrage in der Industrie nach brauchbaren reinen Kristallen ergebnislos geblieben war.

6. Versuche zur Gasverflüssigung durch Leistung elektrischer Arbeit[14]).

In dem Höllriegelskreuther Werk der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen wurden in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Pollitzer dieser Gesellschaft Ausströmungsversuche mit einem Gemisch von flüssiger und dampfförmiger Luft angestellt. Die Versuchsanordnung war ähnlich wie bei den früher beschriebenen Versuchen mit ausströmendem Petroleum und nassem Wasserdampf. Der ausströmende Strahl, die Stellung der Spitze und der Hilfselektroden konnten durch ein unversilbertes Vakuummantelgefäß hindurch beobachtet werden. Die flüssige Luft wurde einem großen Sauerstoffgewinnungsapparat entnommen, stand unter einem Druck von 120 bis 160 Atm. und wurde an der Ausströmungsstelle auf 1 Atm. entspannt. Die durchströmende Menge betrug, in gasförmigem Zustand bei Zimmertemperatur gemessen, 3 bis 8 m^3 stündlich. Auf dem Wege zum Versuchsapparat verdampfte ein Teil der flüssigen Luft; das Verhältnis von Dampf- zu Flüssigkeitsmenge konnte durch Vorschalten einer in flüssiger Luft liegenden Kondensationsspirale unmittelbar vor dem Eintritt in den Versuchsapparat verändert werden. Der Ausströmungsquerschnitt wurde durch Heben und Senken der zur Spitzenentladung dienenden Nadel einreguliert.

Das Ergebnis der Versuche war folgendes: Die Aufladung der Tröpfchen flüssiger Luft durch Spitzeneinwirkung war bei Verwendung einer nichtisolierten Hilfselektrode, die auf 10 bis 20000 V gehalten wurde, möglich (in entgegengesetztem Sinn der Ladung der Hilfselektrode); bei Verwendung einer durch Glas völlig isolierten Hilfselektrode versagte die Spitzenwirkung, offenbar zufolge Polarisation der Hilfselektrode. Auch im ersteren Falle aber konnte bisher nur ein sehr geringer Bruchteil der kinetischen Energie der flüssigen Luft in elektrische Arbeit übergeführt werden, wobei die Aufladespannung der Auffangelektrode etwa 1000 V betrug. Der Grund für den schlechten Wirkungsgrad ist offenbar vor allem darin zu suchen, daß nur ein sehr kleiner Teil der Flüssigkeitströpfchen aufgeladen

wird, nämlich nur diejenigen, die nahe genug an der Spitze vorbeikommen. In dieser Hinsicht liegen die Verhältnisse bei den angewendeten hohen Drucken wegen der großen Strömungsgeschwindigkeit und der starken Verbreiterung des Strahls nach der Ausströmung besonders ungünstig. Es ist beabsichtigt, die Versuche nochmals aufzunehmen, falls einige in der Reichsanstalt anzustellende Vorversuche mit spaltförmiger Düse und einer großen Zahl von Spitzen eine wesentliche Verbesserung der Elektrisierung erwarten lassen.

Unterabteilung IIb.

4. Widerstandsnormale[15]).

Wie in den Vorjahren gab die Prüfung der Manganinnormälen und der Anschluß der Gebrauchsnormalen an die Widerstandseinheit der Reichsanstalt bei 18° gute Übereinstimmung mit den früheren Ergebnissen. Da sich herausstellte, daß das zur Zeit erhältliche Petroleum, welches für die Bäder benutzt wird, eine wenn auch sehr geringe Leitfähigkeit besitzt, wurden die Widerstände höheren Betrages (1000 bis 100000 Ohm) in Paraffinölbädern gemessen.

5. Ohmrohre[16]).

Die Auswägung des Inhalts der fünf neuen Ohmrohre wurde abgeschlossen. Die Bestimmungsmethode war so verfeinert worden, daß die einzelnen Auswägungen nur um wenige Milliontel ihres Wertes vom Mittel abwichen. Hierdurch ist eine die gesetzlichen Anforderungen übertreffende Genauigkeit erzielt worden.

Die Längenmessung wurde im präzisionsmechanischen Laboratorium der Reichsanstalt ausgeführt.

6. Normalelemente[17]).

Die calorimetrischen Versuche (Messungen der spez. Wärme von Cadmiumsulfatlösungen)[17]), über die im vorigen Jahre berichtet wurde, sind abgeschlossen; die Veröffentlichung der Ergebnisse wird demnächst erfolgen. In einer Untersuchung über die Löslichkeit des Cadmiumsulfathydrats haben E. Cohen und B. I. Wolters [Ph.Ch. **96**, 253 (1920)] gefunden, daß die von Jaeger und Wachsmuth gegebene Temperaturformel für das internationale Westonelement der international angenommenen Wolfschen Formel überlegen ist, ein Umstand, der teils mit der gleichen, teils mit anderer Begründung auch von der Reichsanstalt neuerdings hervorgehoben worden ist (Anhang 2, Nr. 41). Der Mittelwert der EMK des Stammes der Normalelemente der Reichsanstalt ist seit der silbervoltametrischen Bestimmung im Jahre 1910 infolge des Krieges nicht mehr kontrolliert worden. Es wurden deshalb zunächst eine größere Anzahl neuer Normalelemente mit verschiedenen Merkurosulfaten hergestellt, deren EMK sich in guter Übereinstimmung mit dem Mittel der alten Elemente befindet. Hierdurch ist die zeitliche Konstanz des Elementenstammes erwiesen.

Ferner werden, um den absoluten Wert der Spannung der Normalelemente in internationalen elektrischen Einheiten zu kontrollieren, abermals silbervoltametrische Messungen[18]) vorgenommen. Die Versuchsanordnung ist im wesentlichen die gleiche wie bei den letzten im Jahre 1910 von v. Steinweg ausgeführten Untersuchungen [Instr. **33**, 321, 353 (1913)]. Bei den jetzigen Messungen werden abermals nicht nur die Wägungen in einem Raume für konstante Temperatur vorgenommen, sondern es befinden sich auch die Normalelemente in dem gleichen Raume. Die niedergeschlagene Silbermenge beträgt bei Anwendung eines Stromes von 0,5 A, der 2 Stunden geschlossen bleibt, 4 g. Die Versuche werden mit 4 hintereinander geschalteten Platintiegeln angestellt. Bei jeder silbervoltametrischen Messung wurde der Mittelwert von 10 Westonelementen bestimmt, die öfter an den Stamm (129 Elemente) angeschlossen werden. Die Untersuchungen sind noch im Gange.

Auf eine Veröffentlichung der Herren Cohen und Moesefeld [Ph.Ch. **95**, 285 (1920)], in der die Unbrauchbarkeit des Westonschen Normalelements in der international angenommenen Form behauptet wurde, und die geeignet ist, unbegründete Beunruhigung hervorzurufen, hat die Reichsanstalt mit einer Erwiderung[19]) geantwortet, die sich zur Zeit im Druck befindet.

25. Versuche mit reinem Elektrolyteisen[20]).

Die Versuche mit reinem Elektrolyteisen können im wesentlichen als abgeschlossen gelten, die Veröffentlichung des Ergebnisses wird demnächst erfolgen.

26. Einfluß der chemischen Zusammensetzung und thermischen Behandlung auf die Magnetisierbarkeit von Eisenlegierungen[20]).

Die Untersuchungen der von der Firma Friedrich Krupp (Essen) freundlichst zur Verfügung gestellten Eisen-Phosphorlegierungen ist dem Abschluß nahegebracht, ebenso die Untersuchung der für die Herstellung von permanenten Magneten wichtigen Chrom-Kohlenstofflegierungen, für welche in letzter Zeit namentlich die magnetische Wirkung von nachträglichem Anlassen bei steigenden Temperaturen unter vergleichsweiser Hinzuziehung von reinen Kohlenstoffstählen eingehend studiert wurde. Hand in Hand damit gehende, aber noch nicht abgeschlossene mikrographische Untersuchungen sollen den Zusammenhang zwischen den Änderungen der magnetischen Eigenschaften und denjenigen der Gefügebestandteile feststellen.

Abteilung III.

Unterabteilung IIIa.

1. Zustandsgleichung der Gase[21]).

Die Messungen der pv-Werte mit dem Piezometer werden an Wasserstoff bei 0°, 50° und 100° bis 100 Atm. durchgeführt. Für die Isothermen ergaben sich die Gleichungen:

$$0^\circ\colon\ pv = 0{,}99918 + 0{,}0008209\,p + 0{,}0000003745\,p^2$$
$$50^\circ\colon\ pv = 1{,}18212 + 0{,}0008900\,p$$
$$100^\circ\colon\ pv = 1{,}36506 + 0{,}0009140\,p.$$

Die Ergebnisse sind veröffentlicht (Anhang 2, Nr. 49).

Ferner wurde Helium, für welches die früheren Versuche nur bis zu 50 Atm. reichten, ebenfalls bis 100 Atm. gemessen. Hier verläuft innerhalb der Genauigkeitsgrenze auch die 0°-Isotherme geradlinig; für sie gilt die Gleichung:

$$pv = 0{,}99930 + 0{,}0006954\,p.$$

2. Spannungs- und Ausdehnungkoeffizienten von Helium, Wasserstoff und Stickstoff[22]).

Als Spannungs- und Ausdehnungskoeffizient eines ideales Gases wurde bisher der Wert 0,0036618 angenommen. Diesen Wert leitet D. Berthelot aus den gasthermometrischen Messungen von Chappuis an Wasserstoff und Stickstoff ab.

Mit dem Ergebnis dieser Ableitung standen Beobachtungen der Spannungskoeffizienten von Helium in Widerspruch, die in der Reichsanstalt bei Messungen mit dem Gasthermometer in größerer Anzahl ausgeführt worden sind. Diese ergaben, daß der Spannungskoeffizient des Heliums bei Anfangsdrucken unterhalb 1,1 m merklich unabhängig vom Anfangsdruck gleich 0,0036600 ist.

Um diesen Widerspruch aufzuklären, wurden unter Benutzung möglichst vollkommener Hilfsmittel die Spannungs- und Ausdehnungskoeffizienten, sowie die Neigungen der 0°-Isotherme bei Helium, Stickstoff und Wasserstoff bestimmt. Der Inhalt des Thermometergefäßes aus Jenaer Glas 59III betrug 300 cm³, der des zur Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten dienenden Zusatzgefäßes 80 cm³ und der des schädlichen Raumes 0,5 cm³. Die Temperatur der Quecksilbersäule wurde aus dem Widerstande eines schraubenförmig um das Manometerrohr gewickelten Nickeldrahtes abgeleitet und ihre Länge mit einem als Vertikalkomparator benutzten Kathetometer bestimmt, wozu ein für Längenmessungen bis zu



1800 mm geeignetes von der Société Genevoise angefertigtes Instrument zur Verfügung stand. Der Siedeapparat wurde elektrisch geheizt. Im ganzen wurden 20 Messungsreihen mit verschiedenen, zwischen 0,2 und 0,1 m liegenden Anfangsdrucken durchgeführt.

Beim Helium wurde das Ergebnis der früheren Beobachtungen bestätigt; der Spannungskoeffizient war innerhalb der Beobachtungsgenauigkeit gleich 0,0033600, der Ausdehnungskoeffizient bei 1100 mm 0,0036581. Für Wasserstoff und Stickstoff wurden Werte für beide Koeffizienten gefunden, die mit den Beobachtungen von Chappuis in Einklang sind. Berechnet man den Grenzwert γ des Koeffizienten beim Druck 0 nach der Methode der kleinsten Quadrate unter der Annahme, daß sowohl der Ausdehnungskoeffizient α, als auch der Spannungskoeffizient β in dem Beobachtungsbereich mit dem Anfangsdruck in linearer Beziehung steht, so erhält man für Helium $\gamma = 0{,}0036600$, für Wasserstoff $\gamma = 0{,}0036607$ und für Stickstoff $\gamma = 0{,}0036606$.

Wird bei der Berechnung des Grenzwertes die Gesamtheit aller Beobachtungen ausgewertet, so erhält man $\gamma = 0{,}0036604$, dem die absolute Temperatur des Eispunktes $T_0 = \frac{1}{\gamma} = 273{,}20$ entspricht; hierbei ergibt sich außer dem Grenzwerte auch die Abhängigkeit der Koeffizienten vom Anfangspunkt.

In der folgenden Tabelle sind die für verschiedene Anfangsdrucke p_0 beobachteten Werte des Ausdehnungskoeffizienten α und des Spannungskoeffizienten β, sowie die beobachteten Werte für die Neigung der 0°-Isotherme $\frac{1}{pv}\left(\frac{dpv}{dp}\right)_0$, schließlich noch die Differenz (Beob.—Rechn.) zwischen diesen und den nach den unten folgenden Formeln berechneten Werten darstellt.

	p_0 mm Hg	α	Beob. — Rechn. $\times 10^7$	β	Beob. — Rechn. $\times 10^7$	$\frac{1}{pv}\left(\frac{dpv}{dp}\right)_0$	Beob. — Rech.
Helium	504,8	0,0036589	— 5	0,0036595	— 7		
	520,5	36603	+ 9	36599	— 3		
	760,1	36591	+ 2	36598	— 3		
	1102,9	36582	— 1	36601	+ 2		
	1116,5	36581	— 1	36600	+ 1	$+44\cdot10^{-5}$	$+4\cdot10^{-5}$
Wasserstoff	508,2	36602	+ 4	36612	— 1		
	1095,3	36590	— 1	36623	0	$+70\cdot10^{-5}$	$+2\cdot10^{-5}$
Stickstoff	220,3	36630	— 2	36626	+ 3		
	511,4	36679	+ 12	36675	+ 3		
	1105,3	36742	— 2	36752	0	$-74\cdot10^{-5}$	$+9\cdot10^{-5}$

Helium	$\alpha = 0{,}0036604 - 19\cdot10^{-10}\cdot p_0$ $\beta = 0{,}0036604 - 4\cdot10^{-10}\cdot p_0$
Wasserstoff	$\alpha = 0{,}0036604 - 12\cdot10^{-10}\cdot p_0$ $\beta = 0{,}0036604 + 17\cdot10^{-10}\cdot p_0$
Stickstoff	$\alpha = 0{,}0036604 + 117\cdot10^{-10}\cdot p_0$ $\beta = 0{,}0036604 + 134\cdot10^{-10}\cdot p_0$

Die Werte für die Anfangsneigungen der Isothermen sind durchweg kleiner als sie aus den in der Reichsanstalt mit dem Piezometer angestellten Beobachtungen bei Drucken bis zu 100 Atm. folgen; bei Helium ist der Unterschied am größten.

3. Widerstandskoeffizient reiner Metalle[23]).

Mit Hilfe des Glühlampenwerks der AEG ist es gelungen, besonders reines Nickelpulver, das die Firma W. C. Heraeus hergestellt hatte, zu Draht zu verarbeiten. Er wies einen Widerstandskoeffizienten $(R_{100}-R_0)/100\,R_0$ von 0,0067 auf. Dieser Wert ist wohl mit der größte, der bisher für ein Metall gemessen wurde. Wie verschieden kleine Verunreinigungen je nach ihrer Art auf den Widerstandskoeffizienten wirken, zeigt sich auch bei Nickel. Eine Probe mit 0,3 % Co, 0,1 % Fe und 0,05 Si wies noch einen Widerstandskoeffizienten von 0,0063 auf, während dieser bei zwei anderen Proben mit 0,33 % und 0,46 % Si auf 0,0051 und 0,0048 sank.

Auch Kobaltdraht wurde auf ähnliche Weise hergestellt. Doch scheint eine so große Reinheit wie bei Nickel noch nicht erreicht worden zu sein. Der höchste Widerstandskoeffizient betrug 0,0060, immerhin höher, als er bisher bei diesem Metall beobachtet worden ist.

4. Die Albedo der Magnesia[24]).

Für die Zwecke der optischen Pyrometrie ist es von Wichtigkeit, das diffuse Reflexionsvermögen (Albedo) R eines gut definierten weißen Körpers zu kennen. Als solcher eignet sich frisch niedergeschlagene Magnesia, die beim Verbrennen von Magnesiummetall als weißer Rauch entsteht. Unter der Annahme, daß die so gewonnene Magnesia unter allen Winkeln völlig diffus reflektiert, konnte die Bestimmung der Albedo auf folgende Weise durchgeführt werden:

Ein 35 cm langes Messingrohr vom inneren Durchmesser D wurde auf seiner Innenfläche geweißt. In seiner Achse wurde ein Platindraht vom Durchmesser d zum Glühen gebracht. Durch eine kleine kreisförmige Öffnung in der Mitte des Messingrohres wurden mittels eines Mikropyrometers (eines Holborn-Kurlbaumschen Pyrometers mit Mikroskopoptik und rotem Farbglas) von 20facher Vergrößerung abwechselnd die Helligkeiten H und h des Platindrahtes und der reflektierenden weißen Rohrwand gemessen und nach der Formel

$$R = \frac{\frac{d}{D}}{\frac{d}{D} + \frac{H}{h} - 1}$$

die Albedo für die Wellenlänge $\lambda = 0{,}647\ \mu$ ermittelt. Es kamen zwei Messingrohre vom Durchmesser D = 12,0 und 27,5 mm und zwei Platindrähte von der Dicke d = 0,53 und 0,59 mm zur Anwendung. Unabhängig von den Werten für D und d ergab sich R = 0,95.

Die Voraussetzung diffuser Reflexion der Magnesia zeigte sich indessen für nahezu streifende Inzidenz von Einfallswinkeln unterhalb 7° nicht erfüllt. Aus diesem Grunde kann die für R angegebene Zahl um einen kleinen Betrag von dem wahren Wert für die Albedo abweichen. Zur Ermittlung dieser Korrektion sind weitere Versuche vorbereitet.

5. Sättigungsdrucke von Dämpfen in tiefer Temperatur[25]).

Die im vorigen Bericht erwähnten Beobachtungen von Dampfdrucken in der Anordnung des Stockschen Thermometers sind zu Ende geführt worden. Für die Messungen im Temperaturbereich zwischen dem Siedepunkt des Sauerstoffs (— 183°) und der unteren Grenze für die Brauchbarkeit des früher beschriebenen Flüssigkeitsthermostaten (— 130°) wurde ein Metallthermostat aus einem 4 kg schweren Aluminiumblock konstruiert,

der in einem Vakuummantelgefäß angeordnet wurde und dessen Temperatur durch tropfenweise zugeführte flüssige Luft beliebig lange auf etwa $0{,}02^0$ konstant gehalten werden konnte. Innerhalb des Blockes bestanden allerdings kleine Temperaturunterschiede, die es nötig machten, das Dampfrohr in unmittelbare Nähe des Platinthermometers zu bringen, um eine Meßgenauigkeit von wenigen hundertel Grad sicherzustellen. Der Thermostat war in erster Linie zur Beobachtung der Sättigungsdrucke von Methan (CH_4) und Äthylen (C_2H_4) bestimmt. Er wurde indessen auch für die Messungen am Phosphorwasserstoff (PH_3) benutzt, während für die Beobachtung der Sättigungsdrucke von Chlorwasserstoff (HCl) der ältere Flüssigkeitsthermostat mit Petrolätherfüllung Verwendung fand.

Die Ergebnisse der Messungen an diesen 4 Stoffen, die ebenso wie die im vorigen Bericht erwähnten Stoffe im Laboratorium des Herrn Professor Stock im Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie hergestellt und in die Meßrohre eingefüllt wurden, sind in folgenden Tabellen dargestellt. Die direkt beobachteten Werte sind durch einen Stern gekennzeichnet.

Chlorwasserstoff				Phosphorwasserstoff			
t °C	p mm	t °C	p mm	t °C	p mm	t °C	p mm
— 85,03	760,0	— 100	299,3	— 87,43	760,0	— 111,60*	174,8
— 87,12*	674,1	— 100,47*	289,9	— 89,71*	673,9	— 112,78*	160,6
— 90	568,5	— 105	210,4	— 90	663,5	— 115	136,7
— 90,69*	545,5	— 108,75*	159,3	— 94,90*	508,4	— 115,15*	135,3
— 95	416,7			— 95	505,1	— 120	92,9
				— 95,86*	481,7	— 125	61,3
				— 100	376,6	— 130	39,2
				— 105	274,6	— 132,70*	30,2
				— 110	195,8		

Äthylen				Methan			
t °C	p mm	t °C	p mm	t °C	p mm	t °C	p mm
— 103,72	760,0	— 125	177,8	— 161,37	760,0	— 170,49*	336,6
— 105	705,1	— 130	117,2	— 162,45*	696,1	— 173,49*	249,4
— 110	518,8	— 130,06*	116,6	— 164,77*	570,9	— 175	212,1
— 110,33*	508,2	— 135	74,4	— 165	559,3	— 180	118,9
— 115	371,9	— 140	45,6	— 170	353,2	— 181,87*	94,2
— 120	260,5	— 141,46*	39,3				
— 121,02*	241,5						

Die Dampfdrucke p aller acht beobachteten Stoffe lassen sich befriedigend durch die Nernstsche Dampfdruckformel

$$\log p = -\frac{A}{T} + 1{,}75 \log T - BT + C$$

darstellen; für die Konstanten A, B und C gelten folgende Werte, wobei die absolute Temperatur des Eispunktes zu $T = 273{,}1^0$ angenommen worden ist.

Substanz	A	B	C
CS_2	1682,38	0,0052980	5,44895
SO_2	1561,36	61757	6,20476
NH_3	1393,60	57034	5,89654
CO_2	1279,11	20757	5,85242
HCl	905,53	50077	4,65739
PH_3	845,57	61931	4,61480
C_2H_4	834,13	83753	5,32340
CH_4	472,47	69351	4,60175

6. Druckabfall von Gasen und Flüssigkeiten beim Strömen durch Rohre[25]).

Die Prüfung der Blasiusschen Formel für die Strömung von Flüssigkeiten

$$h_1 - h_2 = C_1 \left(\frac{\nu}{w \cdot 2r}\right)^{C_2} \frac{l}{2r} \frac{w^2}{2g},$$

wo $h_1 - h_2$ den Druckabfall in cm Flüssigkeitssäule auf der Rohrstrecke l (cm), 2r (cm) den Rohrdurchmesser, ν ($= g\eta/\gamma$) den „kinematischen Reibungskoeffizienten" in $cm^2\,sec^{-1}$, η den Reibungskoeffizienten, γ die Dichte und w (cm sec^{-1}) die Geschwindigkeit der Flüssigkeit, endlich C_1 und C_2 Konstante bedeuten, deren Wert früher (Tätigkeitsbericht für 1918, S. 182) zu 0,3272 und 0,253 neu bestimmt worden ist, wurde mit Wasser an einem 2 m langen und 20 mm weiten Messingrohr fortgesetzt, nachdem die Wasserzuleitung und das Überlaufgefäß derart abgeändert waren, daß Wassermengen bis über 3000 kg/h durch das Versuchsrohr getrieben werden konnten. Die mittlere Wassergeschwindigkeit im Rohr wurde nun bei 16 Einzelversuchen einmal durch Wägung des Wassers gemessen und ferner aus dem Druckabfall auf einer Rohrstrecke von 1000 mm berechnet. Die größte bei diesen Versuchen vorkommende Abweichung zwischen dem gemessenen und berechneten Wert betrug 3‰, die mittlere Abweichung etwa 1‰. Die Übereinstimmung ist also noch besser als bei den früheren Versuchen an einem 10 mm weiten Rohr. Die aus Messungen mit Luft bestimmten Konstanten C_1 und C_2 gelten also auch für Wasser, wie es die Theorie verlangt.

7. Bestimmung des Wärmeleitvermögens von Flüssigkeiten[26]).

Die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit des Wassers im Bereich von 0 bis 80° wurde abgeschlossen. Der Wärmeverlust durch Strahlung quer zu den Wänden des Vakuummantelgefäßes erwies sich als bedeutendste Korrektion. Sie wurde durch besondere Versuche bestimmt. Das Reflexionsvermögen der versilberten Gaswände des Gefäßes ergab sich zu 0,95. Die bei 12 Versuchen gewonnenen Werte der Wärmeleitfähigkeit werden in cal $cm^{-1}\,sec^{-1}\,Grad^{-1}$ durch die lineare Gleichung

$$\lambda = 0{,}001\,325\,(1 + 0{,}002\,984\,t)$$

mit einer mittleren Genauigkeit von 0,4 % wiedergegeben. Die absolute Genauigkeit der Bestimmung wird etwa 1 % betragen. Die Untersuchung ist veröffentlicht (Anh. 2, Nr. 52 und 53). An der einen Stelle sind auch fast sämtliche älteren Beobachtungen ausführlich besprochen.

8. Bestimmung des Wärmeleitvermögens fester Körper[27]).

Nach der gleichen Methode für die Wärmeleitfähigkeit von Wasser wurde die eines elektrischen Isolier-



mittels (Mikartafolium) zwischen 20 und 60° gemessen. Das Material wurde in Form einer Platte von 117 mm Durchmesser und 2 mm Dicke untersucht. Um vollkommene Berührung mit den anliegenden Kupferplatten zu erzielen, wurde beiderseits eine Ölschicht von 0,02 bis 0,03 mm zwischengeschaltet, deren Dicke aus dem vorher gemessenen Volumen der verwendeten Ölmenge bestimmt wurde; der Temperaturabfall in der Ölschicht wurde berücksichtigt.

Die Methode eignet sich allgemein für die Messung der Wärmeleitfähigkeit von Stoffen, die in dünnen Platten von 117 mm Durchmesser hergestellt werden können.

9. Inversionskurve des differentialen Thomson-Joule-Effektes der Gase[27]).

Der Verlauf der Inversionskurve des differentialen Thomson-Joule-Effektes, der sich nach den Untersuchungen von Noell, von Schames und von Jakob quantitativ wohl etwas verschieden, aber dem Charakter nach ähnlich ergeben hatte, ist neuerdings von K. Schreber[28]) angezweifelt worden. Dies gab Veranlassung, alle Inversionspunkte, die aus den Isothermen- und Isobarenmessungen von Mack, Amagat und Witkowski für Äthyläther, Kohlensäure, Äthylen-Sauerstoff, Luft, Stickstoff und Wasserstoff berechnet werden können, in einem Diagramm mit korrespondierenden Koordinaten $\mathfrak{R}t$ und $\mathfrak{p}$ nach dem Vorgang von Schames zusammenzustellen. Die Inversionskurve konnte durch diese Punkte wesentlich genauer als bisher bestimmt werden. Sie wird durch die empirische Gleichung

$$t = 23{,}37 - 1{,}174\,\mathfrak{R}\mathfrak{p} - \frac{178{,}6}{\mathfrak{R}^2 t^2}$$

dargestellt, woraus für Luft die Gleichung

$$p = 899{,}7 - 1{,}167\,T - 1102 \cdot \frac{10^4}{T^2}$$

folgt, wenn p in kg/cm² ausgedrückt wird. Schrebers Behauptung, daß der Inversionsdruck mit abnehmender Temperatur beständig zunehme, ist damit widerlegt. Die Veröffentlichung der Untersuchung ist im Druck.

Unterabteilung IIIb.

5. Organische Thermometerflüssigkeiten[29]).

Es wurden Versuche angestellt, wie weit sich in höheren Temperaturen statt des Quecksilbers organische Flüssigkeiten zur Füllung von Fabrikthermometern verwenden lassen. Dabei ergab sich, daß Cumol, Methylbenzoat und Amylbenzoat, mit Asphalt gefärbt, für den gewünschten Zweck bis 150°, 200° und 240° brauchbar sind. Die Versuche sind abgeschlossen und haben zur Aufstellung von Mutterteilungen für solche Instrumente geführt. Eine Veröffentlichung ist im Druck.

6. Aluminium-Zinklegierungen[30]).

An einer Reihe von Aluminium-Zinklegierungen, die die Reichsanstalt der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron verdankt, sind Messungen des Ausdehnungskoeffizienten nach der Rohrmethode vorgenommen. Außer reinem Zink und reinem Aluminium sind 7 Legierungen (12,5%, 25%, 37,5%, 50%, 62,5%, 75%, 87,5% Al) in dem Temperaturgebiet von 20 bis 300° untersucht worden. Nach dem Zustandsdiagramm von O. Bauer und O. Vogel [MiBerl. H. 3/4, 146/198 (1915)] existiert in dem Gebiet von 0,75 bis 75% Al eine chemische Verbindung Al_2Zn_3, die bei 256° zerfällt. Diese Verbindung machte sich bei dem Ausdehnungskoeffizienten dadurch bemerkbar, daß sich in der Nähe des Umwandlungspunktes die Ausdehnung der Stäbe sprunghaft änderte. Die größte Änderung des Ausdehnungskoeffizienten betrug 27%. Infolge von Verzögerung der Umwandlungen wurde bei steigender und fallender Temperatur eine Hysteresisschleife beobachtet, deren Fläche bei der Legierung mit 25% Al am größten war.

7. Einschmelzdrähte aus Chromnickel[31]).

In der vorjährigen Kuratoriumssitzung hat Herr Schott darauf hingewiesen, daß Chrom nach den Messungen der Reichsanstalt nahezu denselben Ausdehnungskoeffizienten wie Glas besitzt und deshalb vielleicht zur Durchleitung von elektrischen Strömen durch Glas dienen könne. Auf diese Anregung hin unternommene Versuche haben indessen ergeben, daß handelsreines Chrom für den gedachten Zweck nicht in Frage kommt, weil es sich nicht zu Drähten ausziehen läßt. Dagegen ist es der Firma W. C. Heraeus in Hanau gelungen, Chrom-Nickellegierungen mit 40 und 30% Nickel zu Drähten von 0,3 bis 0,4 mm Durchmesser zu verarbeiten, welche sich sehr gut in Bleiglas einschmelzen lassen. Die Drähte konnten längere Zeit mit 0,5 bis 1 A Stromstärke belastet werden, ohne daß die Einschmelzstellen den geringsten Schaden nahmen.

8. Platinschmelzpunkt[32]).

Nachdem das schadhaft gewordene Heizrohr des Iridium-Widerstandsofens durch ein neues ersetzt war, konnten die Untersuchungen über die Helligkeit des Schwarzen Strahlers beim Platinschmelzpunkte wieder aufgenommen werden. In mehreren durchgeführten Beobachtungsreihen wurde die Helligkeit mit dem Spektralphotometer von König-Martens in derselben Weise wie früher beim Palladiumschmelzpunkte nun beim Platinschmelzpunkt an drei Stellen des Spektrums gegen die beim Goldschmelzpunkt bestimmt. Als Vergleichsstrahler beim Goldschmelzpunkt diente ein gut untersuchter Lummer-Kurlbaumscher Schwarzer Strahler, dessen Konstanz durch schonende Benutzung bei verhältnismäßig nur niedrigen Temperaturen möglichst sichergestellt wurde. Die unter sich gut übereinstimmenden Meßreihen ergaben für das Verhältnis V der Helligkeit des Schwarzen Strahlers im Iridiumofen beim Platinschmelzpunkt zu der im Lummer-Kurlbaumschen Strahler beim Goldschmelzpunkt folgende Werte:

im Rot . . . . . $\lambda = 656{,}3\,\mu\mu$ $V = 279$,
„ Gelb . . . . . $\lambda = 589{,}3\,\mu\mu$ $V = 528$,
„ Grün . . . . . $\lambda = 546{,}1\,\mu\mu$ $V = 890$.

Leider stellten sich beim Iridiumofen unerwartete Schwierigkeiten bei den tieferen Temperaturen ein: so konnte bei der thermoelektrischen Festlegung des Goldschmelzpunktes bis jetzt keine befriedigende Übereinstimmung erzielt werden und die dem Mittelwert entsprechenden optischen Einstellungen fielen durchweg etwas (entsprechend etwa 2°) zu niedrig aus. Ehe diese Unstimmigkeiten nicht befriedigend erklärt sind, kann aus den oben angegebenen Werten der Platinschmelzpunkt nicht mit Sicherheit berechnet werden.

9. Lichtfilter[33]).

Die Beobachtungen an den Lichtfiltern für optisch-pyrometrische Zwecke wurden fortgesetzt. Insbesondere war das Bestreben darauf gerichtet, ein Filter zu schaffen, dessen Durchlässigkeitsbereich möglichst nahe dem Gebiete der maximalen Empfindlichkeit des normalen Auges liegt. Das beste bisher erzielte Filter dieser Art besteht aus einer Kombination von Filtergrün II (Höchst), Naphtholgrün und Fluorescein. Die quantitative Bestimmung seiner spektralen Durchlässigkeit bestätigte die außerordentliche Ähnlichkeit mit dem Grünfilter von Wratten & Wainwright, die auch aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

Filter:	Durchlässigkeit: Grenzen	Durchlässigkeit: Maximum	Mittlere wirksame Wellenlänge zwischen 1000 und 1400° C
PTR.	etwa 510 bis 570 μμ	bei 536 μμ etwa 9%	538 μμ
Wr. & W.	510 bis 570 μμ und 690 μμ bis zum äußersten Rot	533 μμ 12%; etwa 750 μμ 1%	536 μμ

Das Filter der PTR hat also im Vergleich zu dem von Wratten & Wainwright einen etwas nach dem Gelb zu verschobenen Durchlässigkeitsbereich von etwa derselben Begrenzung; vollständig fehlt ihm dagegen die bei jenem vorhandene Durchlässigkeit im Rot. Die Gesamtdurchlässigkeit beim Maximum, die bei dem noch aus 4 Glasplatten und 3 Gelatineschichten zusammengesetzten Versuchsfilter etwas geringer ist, wird dadurch verbessert werden können, daß bei der endgültigen Form nur 2 Glasplatten und 1 Gelatineschicht verwendet werden.

Chemisches Laboratorium.

1. Glas[34]).

Das steigende Interesse der Technik an der Herstellung verbesserter Glastypen war deutlich erkennbar. Im Berichtsjahr wurden auf Löslichkeit und Verwitterbarkeit nach dem Eosinverfahren geprüft:

4 Arten von Hohlglas,
41 „ „ optischem Glas.

Einzelne Glasarten vom Typus der Hartgläser, welche bei mäßig großer natürlicher Alkalität in die zweite Verwitterungsklasse gehören, erwiesen sich, zu Kolben verblasen, als ausgezeichnete Hohlgläser, welche man in die erste Löslichkeitsklasse einreihen muß.

Bei einer vom Verein Deutscher Chemiker in Aussicht genommenen „Normalisierung“ der Glasgeräte geht das Bestreben dahin, die der fünften hydrolytischen Klasse zugehörigen „mangelhaften Gläser“ aus den käuflichen Laboratoriumsgeräten nach Möglichkeit zu beseitigen. Die Reichsanstalt glaubt diese Bestrebungen unterstützen zu müssen.

2. Reines Nickel und Kobalt[33]).

Die Aufgabe, reines Nickel und Kobalt herzustellen, ist insofern als gelöst zu betrachten, als es der Technik bei großer Sorgfalt gelingt, diese Metalle aus kristallisierten ammoniakalischen Salzen auf dem Wege der Reduktion in höheren Reinigungsstufen abzuscheiden (vgl. Tätigk.-B., 185 (1914); 101 (1916); 150 (1919). Das Schmelzen des pulverförmigen Metallmaterials führt jedoch leicht zu sekundärer Verunreinigung mit Schlackenbestandteilen aus dem Tiegel, wodurch die Dehnbarkeit der Metalle sowie das Leitvermögen beeinträchtigt wird.

Als einfachster Weg zur Gewinnung kompakten Nickels ist nunmehr von der Metallkommission die Verschweißung des reinen Metallpulvers durch rationelle Schmiedearbeit erkannt worden. Auf diese Weise ist es gelungen, Nickeldraht mit kaum 0,05 % Fremdstoffen herzustellen, welcher strengere Forderungen an die elektrische Leitfähigkeit erfüllt.

In gleicher Weise konnte auch reiner Kobaltdraht hergestellt werden.

Das Verfahren ist technisch näher zu prüfen.

3. Edelmetalle[35]).

Nachdem die Berliner Münze unter Mitwirkung der Reichsanstalt gangbare Wege zur Bestimmung der Platinmetalle in den Gold- und Silberlegierungen gefunden hat, konnte auf weitere Versuche darüber verzichtet werden.

4. Aluminium[36]).

Über die Reinigung und Prüfung des Aluminiums liegt eine gedruckte Mitteilung vor, deren Hauptergebnisse schon im vorigen Bericht (s. Anhang 2, Nr. 65) erwähnt worden sind.

Die vergleichende Prüfung der Haltbarkeit technischer Aluminiumobjekte macht die Fortsetzung der Versuche nötig.

5. Reinere Reagenzien[37]).

Nach dem Mangel der letzten Jahre war in der Beschaffenheit reiner Reagenzien eine fortschreitende Besserung festzustellen. Für die vielfach nötigen analytischen Arbeiten kleineren Umfangs bedeutet dies eine wesentliche Erleichterung.

1) E. Warburg. — 2) C. Müller und O. Warburg. — 3) C. Müller. — 4) Gehrcke, Lau. — 5) Gehrcke, Lau. — 6) Gehrcke und Janicki. — 7) Geiger, Bothe, Lechner. — 8) Geiger. — 9) Geiger. — 10) Vgl. Tätigk.-B. 1913, Ph.-T. Reichsanst. **34**, 129 (1914). — 11) Kolhörster. — 12) Jäger, v. Steinwehr. — 13) Günther Schultze. — 14) Meißner. — 15) v. Steinwehr, Baisch. — 16) Baisch. — 17) v. Steinwehr. — 18) A. Schulze. — 19) Jäger, v. Steinwehr. — 20) Gumlich, Steinhaus. — 21) Holborn. — 22) Henning und Heuse. — 23) Holborn. — 24) Henning und Heuse. — 25) Henning. — 26) Jakob. — 27) Jakob. — 28) K. Schreber, Ph. Z. **21**, 430 (1920). — 29) Moeller. — 30) A. Schulze. — 31) Holborn, Scheel. — 32) Hoffmann. — 33) Hoffmann. — 34) Mylius, Groschuff, Mylius, Hüttner. — 35) Mylius — 36) F. Mylius, W. Mylius. — 37) Groschuff, Hüttner.

AUSZUG AUS DEM BERICHT ÜBER DIE TÄTIGKEIT DES MATERIALPRÜFUNGSAMTS ZU BERLIN-DAHLEM IM BETRIEBSJAHRE 1919.

(1. April 1919 bis 31. März 1920.)

Abteilung 4 für Metallographie.

Im Berichtsjahr wurden mehrere wissenschaftliche Untersuchungen zum Abschluß gebracht und 105 Anträge gegen 137, 123 und 117 in den drei Vorjahren erledigt. Ferner wurden mehrere Ingenieure und Studierende zu einem Praktikantenkursus von je etwa 14 Tagen zur Erlernung der metallographischen Arbeitsverfahren zugelassen und zahlreiche Ratschläge und Auskünfte erteilt.

Der Abteilungsvorsteher, Professor Bauer, hat als Mitglied des Unterausschusses für Metalle und Legierungen des Normenausschusses der deutschen Industrie häufig an den Beratungen dieses Ausschusses teilgenommen; er war außerdem Mitglied des Fachausschusses für Benennung von Gießereierzeugnissen und Mitglied des Rostausschusses bei der Artillerie-Prüfungs-Kommission.

Die Ergebnisse der abgeschlossenen wissenschaftlichen Untersuchungen sind in nachfolgenden Veröffentlichungen niedergelegt:

a) Bauer: Über den Einfluß von Blasen in Feinblechen auf den Rostangriff. Mitteilungen 1919, Seite 1.

b) Bauer und Mecklenburg: Über die Einwirkung von Tinten auf metallisches Eisen. Mitteilungen 1919, Seite 63 und 322. Die Versuche haben ergeben, daß sich entsprechend den in der Praxis gemachten Erfahrungen selbst Federn aus derselben Schachtel gegen dieselbe Tinte und unter denselben Versuchsbedingungen sehr verschieden verhalten. Es wird deshalb der Vorschlag gemacht, zur Ermittelung der Säurewirkung von Tinten an Stelle der Federn Plättchen von Flußeisen zu verwenden.

c) Bauer: Der Einfluß verschiedener Vorbehandlung auf Gefüge und Eigenschaften kohlenstoffarmen Flußeisens. Mitteilungen 1919, Seite 245. Untersucht wurde der Einfluß des Glühens, des Abschreckens bei verschiedenen Temperaturen, des Kaltwalzens und nachherigen Anlassens auf Gefüge, Festigkeit, Dehnung und Kugeldruckhärte.

An dieser Stelle ist ferner zu erwähnen, daß von dem Buch: Ledebur-Bauer: Die Legierungen in



ihrer Anwendung für gewerbliche Zwecke, ein Hand- und Hilfsbuch für sämtliche Metallgewerbe, die fünfte, völlig umgearbeitete und erweiterte Auflage erschienen ist.

2. Mehrfach wurden gehärtete Stahlwalzen von etwa 150 bis 250 mm Durchmesser, von denen im Ballen flache Stücke abgesprungen waren, zur Untersuchung eingesandt. Leider erstreckten sich die bisher ausgeführten Untersuchungen dem Antrage gemäß nur darauf, die Walzen und besonders die Bruchstellen auf äußerlich erkennbare gröbere Fehlstellen oder sonstige auffällige Erscheinungen, die einen Anhalt zur Erklärung der Ausbrüche geben könnten — z. B. mechanische Verletzungen, die auf Überbeanspruchung schließen lassen, auf Härterisse hindeutende Anlauffarben u. a. — abzusuchen. Solche Fehlstellen waren jedoch bisher in keinem Falle erkennbar. Zur Feststellung der Ursache der Ausbrüche und insbesondere zur Feststellung, ob die Ausbrüche auf Materialfehler oder auf Härtefehler zurückzuführen sind, ist eine metallographische Untersuchung unerläßlich. Härtefehler liegen bei Kohlenstoffstahl zweifelsfrei dann vor, wenn das Gefüge der harten Oberflächenschicht rein martensitisch ist. In diesem Falle wäre die Abschreckung bei zu hohen Temperaturen oder zu schroff erfolgt, wodurch starke innere Spannungen entstehen, die zu sofortigen oder späteren Riß- oder Bruchbildungen führen können.

Die Wahl der günstigsten Abschreckbedingungen ist bei solchen Walzen zweifellos ziemlich schwierig und erfordert hinreichende Erfahrung. Voraussichtlich vermag die Gefügeprüfung wichtige Anhaltspunkte zur leichteren Feststellung dieser Bedingungen zu bieten. Es ist deshalb den Erzeugern solcher Walzen dringend anzuraten, sich ihrer als Hilfsmittel zu bedienen.

6. Als sehr nutzbringend hat sich der rasche mikroskopische Nachweis von Oberflächenentkohlungen bei der Durchbildung eines Verfahrens zum Ausglühen von Stahldrahtringen in einem Kohlensäure und Kohlenoxyd enthaltenden Gasgemisch erwiesen. Durch Glühversuche und daran anschließende Gefügeprüfung wurde eine Gaszusammensetzung ermittelt, die weder entkohlend noch kohlend wirkt; außerdem wurde der Einfluß bestimmter Beimengungen zum Gasgemisch, z. B. Wasserstoff und Wasserdampf, auf den Kohlenstoffgehalt der Oberflächenschicht festgestellt.

7. Mehrere zur Untersuchung eingesandte, geprüfte Zerreißstäbe aus der Wange einer Kurbelwelle waren auf der Oberfläche stark knitterig, sie waren u. a. auch auf Ursache dieser Erscheinung hin zu untersuchen. Das Material enthielt 0,4 bis 0,5% Kohlenstoff, das Gefüge war ungewöhnlich grob; die Perlitkörner waren meistens über 1/2 qmm groß. Der Ferrit war netzartig angeordnet. Da die Dehnung des Ferrits groß, die des Perlits dagegen nur gering ist, so ist zu schließen, daß die Ursache des knitterigen Aussehens der Stäbe in dem ungewöhnlich grobkristallinischen, heterogenen Gefügeaufbau und der dadurch bedingten örtlichen Verschiedenheit in der Dehnung und Querschnittsverminderung begründet liegt.

8. Ein nach kurzer Zeit stark zerstörtes Kabel mit Bleiumkleidung war auf Ursache der raschen Zerstörung des Bleimantels hin zu untersuchen. Die Bleiumkleidung enthielt auf der Oberfläche erhebliche Mengen Bleisuperoxyd und Bleisulfat. Das Auftreten beider Stoffe nebeneinander und die ungewöhnlich weitgehende Zerfressung des Bleimantels deuteten darauf hin, daß die Beschädigungen durch elektrolytische Stromwirkungen verursacht oder wenigstens begünstigt wurden.

10. Wie in früheren Jahren wurden auch im Berichtsjahr wiederholt kaltgezogene und gerissene Messingrohre zur Untersuchung auf Ursache der Brüche hin eingesandt. Es handelt sich hier um eine Bruch- und Rißerscheinung, die bereits vor mehreren Jahren durch im Amt ausgeführte Untersuchungen aufgeklärt wurde (vgl. Heyn und Bauer: Über Spannungen in kaltgereckten Metallen. Internationale Zeitschrift für Metallographie 1911, S. 16). Die Rißbildungen rühren von zu weitgehendem Kaltziehen und dadurch bedingten starken inneren Spannungen (Reckspannungen) her. Durch geeignete Zwischenglühungen bei etwa 550 bis 600° C lassen sich die Risse und Brüche vermeiden.

12. Einige Fälle von Härterißbildungen und eine Anfrage über Abschrecktemperaturen geben Veranlassung, auch an dieser Stelle darauf hinzuweisen, daß die Rißbildungen bei der Härtung von Stahl meistens durch zu schroffes Abschrecken oder durch Abschrecken von zu hohen Temperaturen entstehen. Materialfehler brauchen nicht notwendigerweise vorzuliegen. Mitunter treten Risse oder Brüche infolge von bei der Härtung entstandenen starken inneren Spannungen erst beim Gebrauch des Werkzeugs, zuweilen scheinbar ohne äußeren Anlaß auf. Die Wahl der günstigsten Abschreckbedingungen ist zweifellos, wenn auch die ungefähren Abschrecktemperaturen bekannt sind, in vielen Fällen schwierig und erfordert hinreichende Erfahrung, da für die Abschrecktemperatur vielfach z. B. bei Verwendung von Wasser als Abkühlungsflüssigkeit nur sehr enge Grenzen in Frage kommen. Es ist deshalb in schwierigen Fällen zur Vermeidung von Rißbildungen oder zu starken Spannungen zu empfehlen, zunächst nur mäßig zu härten, d. h. die Abschreckung unter den gewählten Abkühlungsbedingungen bei den tieferen der in Frage kommenden Temperaturen vorzunehmen und die Härtung bei ungenügender Härte unter entsprechender Erhöhung der Abschrecktemperatur zu wiederholen.

Abteilung 5 für allgemeine Chemie.

Unter den untersuchten Gußeisenproben befanden sich 3 Proben von säurefestem Guß mit 14—15% Silizium, die auf ihre chemische Zusammensetzung zu untersuchen waren. Von einer als Hämatitbrucheisen eingesandten Probe war auf Grund der chemischen Untersuchung anzugeben, ob das Material als Hämatitbrucheisen bezeichnet werden könne. Da das Material den hohen Phosphorgehalt von 0,98% aufwies, konnte die Bezeichnung Hämatitbrucheisen nicht als berechtigt angesehen werden.

Drei Proben Stahlspäne waren auf ihren Gehalt an Gesamtkohlenstoff, Graphit und Karbidkohle zu untersuchen; letztere Untersuchung wurde nach dem Verfahren von Mars durch Lösen der Proben im Leuchtgasstrom ausgeführt.

Zahlreiche Stahlproben, die als Chromnickelstahl bezeichnet waren, wurden auf ihre chemische Zusammensetzung geprüft. Ein Zahnrad enthielt nur 0,14% Nickel und 0,23% Chrom; da solche Mengen Nickel und Chrom in jedem gewöhnlichen Kohlenstoffstahl vorkommen, so mußte die Bezeichnung „Chromnickelstahl“ für dieses Material als nicht zutreffend bezeichnet werden.

Von anderen untersuchten Chrom- und Nickelstahlproben seien noch erwähnt ein Material mit 1,4% Chrom und 1,7% Kohlenstoff, eine Nickeleisenlegierung mit 28,6% Nickel, eine Nickelchromeisenlegierung mit 60% Nickel, 10% Chrom und 2% Mangan, ferner siliziumhaltige Stahlproben, wovon ein Nickelstahl mit 4,8% Nickel und 1,5% Silizium sowie ein Chromstahl mit 0,73% Chrom, 1,1% Silizium und 1,6% Mangan hervorgehoben sein mögen.

Material von Turbinenschaufeln erwies sich als 5%iger Nickelstahl; eine andere Probe enthielt 14,8% Chrom und 1,6% Nickel, eine dritte Probe 18,8% Chrom und 5% Nickel. Die beiden letzteren Proben bereiteten bei der Analyse insofern Schwierigkeiten, als sie durch Salpetersäure kaum angegriffen wurden.

Zahlreiche Proben, die als Schnelldrehstahl oder Schnellarbeitsstahl bezeichnet waren, zeigten ganz verschiedenartige Zusammensetzung. Ein Teil der Proben wies die Zusammensetzung der gebräuchlichen Chromwolframstahlsorten auf; andere Proben enthielten ver-

hältnismäßig wenig Wolfram, daneben aber Molybdän, Chrom und Silizium in wesentlicher Menge, z. B. 2% Wolfram, 1,2% Molybdän, 4,4% Chrom und 3,9% Silizium. Eine Probe erwies sich als Molybdänstahl mit 6,3% Molybdän und 6% Chrom.

Eine Stahlprobe, die nur 5% Wolfram enthielt, war zu begutachten, ob sie als Schnelldrehstahl zu bezeichnen sei; da unter dieser Bezeichnung in der Literatur im allgemeinen nur die höher legierten Wolframstahlsorten mit 18 und mehr Prozent Wolfram verstanden werden, mußte die Bezeichnung „Schnelldrehstahl" für die untersuchte Probe als nicht zutreffend bezeichnet werden.

Von den vorhandenen Normalstahlproben wurden zahlreiche Proben an Besteller abgegeben. Die Anzahl der Normalstahlproben wurde weiter ausgedehnt, so daß jetzt Proben mit verschiedenen Kohlenstoff- und Mangangehalten, sowie solche mit bestimmten Phosphor-, Schwefel-, Nickel-, Chrom- und Wolframgehalt zur Verfügung stehen. Auch eine Chromnickelstahlprobe mit etwa 3% Nickel und 0,7% Chrom konnte in die Reihe der vom Amt zu beziehenden Normalstahlproben aufgenommen werden.

Von chemischen Metallprüfungen außer Eisen kamen hauptsächlich Legierungen der Weißmetalle in Frage und zwar Zink-Kupfer-Aluminium-Legierungen, gewöhnliche Weißmetalle aus Zinn-Antimon-Kupfer bestehend, und ferner Lötmetalle, dann aber auch Messing, Bronzen u. a.

Ein für eine Behörde bestimmtes Mangankupfer war deshalb von der Abnahme ausgeschlossen worden, weil nach der Analyse des der Behörde vertraglich verpflichteten Chemikers der Mangangehalt nur 21% betrug neben mehr als 5% Zink, während 30% Mangan, bei Ausschluß anderer fremder Bestandteile, vorgeschrieben war.

Die amtliche Prüfung ergab dagegen etwa 28% Mangan etwa 1½% fremde Bestandteile, hauptsächlich Eisen neben Zinn und etwas Nickel, Zink war nur in Spuren vorhanden. Von einer Probe Zink-Aluminium-Legierungen war eine Schiedsanalyse auf den Gehalt an Aluminium auszuführen. Hierzu sei bemerkt, daß zwei andere Prüfungsstellen erheblich voneinander abweichende Aluminiumwerte gefunden hatten, die überdies beide von den hier ermittelten gut übereinstimmenden Werten beträchtlich abweichen. Der Antragsteller erkannte die Ergebnisse des Amtes als richtig an. Erwähnenswert ist ferner die Untersuchung einer Metallprobe auf Zusammensetzung, auf Verhalten gegen Säure, gegen oxydierende Einflüsse durch die Luft und gutachtliche Äußerung in bezug darauf, ob das Material als Ersatz für Platin bei Schmucksachen dienen könnte oder ob seine Eigenschaften mit denen des Silbers verwandter seien. Die Metallprobe erwies sich als eine Legierung aus verschiedenen unedlen Metallen. Ohne weiteres war vorauszusehen, daß eine solche Legierung von den gewöhnlichen Mineralsäuren angegriffen wird, was experimentell auch bestätigt wurde und ebenso, daß sie im Laufe der Zeit unter dem Einfluß der Atmosphärilien mehr oder weniger schnell der Veränderung unterliegt. Von einer Verwendung an Stelle des Platins bei Schmucksachen oder von einer Übereinstimmung der Eigenschaften des Metalles mit denen des Silbers kann daher auch keine Rede sein.

Ein als Zinn bezeichnetes Material enthielt über 40% Blei, es handelte sich demnach in diesem Falle um Lötmetall.

Eine Aluminiumlötprobe bestand in der Hauptsache aus Zink neben Aluminium und Blei; das dazugehörige Flußmittel enthielt hauptsächlich Chlorzink, neben Chlornatrium, und geringen Mengen freie Salzsäure.

Von seltenen Erden bildeten die für die Fabrikation pyrophorer Zündmetalle in Betracht kommenden Gegenstand der Untersuchung.

Wiederholt waren Proben von Silberblechen und Silbernitrat auf Reinheit zu prüfen, ferner Bromsilberpapiere für photographische Zwecke auf den Silbergehalt für 1 qm.

Sodann war die Zusammensetzung einer Metallprobe festzustellen, die, wie die Untersuchung ergab, Handelsplatin darstellte.

Verschiedentlich waren auch Kochgeschirre auf Erfüllung der für Eß-, Trink- und Kochgeschirre geltenden gesetzlichen Anforderungen zu prüfen. Sämtliche untersuchten Proben erwiesen sich in dieser Beziehung als einwandfrei.

Die Farbkörper dreier als „Zinkweiß in Öl" bezeichneten Farben enthielten außer Zinkoxyd (Zinkweiß) sehr erhebliche Mengen bariumsulfatreicher Lithopone.

Die Untersuchung von Wasserproben, Heizmaterialien, Mineralien u. dgl. wurden wie in allen Jahren auch im Betriebsjahre vielfach verlangt.

Ein vom Landwirtschaftsministerium eingefordertes Gutachten über die Wahrscheinlichkeit des Angriffes eines Betonbehälters durch zwei sehr harte Wässer mit Gesamthärten von 21 und 28 und vorübergehenden Härten von 14 und 19 deutschen Härtegraden wurde in dem Sinne erstattet, daß ein Angriff des Betonbehälters bei einem dichten Zementverputz 1 : 2 nicht zu befürchten sei, weil das eine Wasser nur 5 mg im Liter, das andere überhaupt keine „aggressive" Kohlensäure im Sinne von Tillmans und Heublein enthielt.

Die Frage, ob Zelluloid durch Schlag, Stoß oder Reibung zu Explosion oder Entzündung gebracht werden könne, war durch Versuche zu beantworten. Diese Versuche ergaben, daß Zelluloid durch Schlag oder Stoß unter geeigneten Versuchsbedingungen schon bei Zimmertemperatur, noch leichter aber bei etwas erhöhter Temperatur zu explosionsartiger Zersetzung gebracht werden kann, daß sich die Zersetzung aber auf die getroffene Stelle beschränkt und auch nicht zu Entzündung des Materials führt.

In der Öffentlichkeit ausgesprochene Anschauungen über eine mit der Verwendung von Aluminiummetall als Gerüstmaterial beim Bau von Luftschiffen verbundene Brandgefahr mußten als nach dem heutigen Stande der Wissenschaft jeglicher Unterlage entbehrend bezeichnet werden.

Weitere Untersuchungen und Gutachten beschäftigten sich mit der Gefahr der Entzündung feuergefährlicher Flüssigkeiten, mit der Frage, ob und gegebenenfalls womit Blattmetallstreifen, die zusammen mit Papierstreifen zu Rollen aufgewickelt waren bestäubt waren, mit der Analyse von Walkmitteln, Stärkeersatz, Härtepulver, Essigersatz, Chlorkalk, Sauerstoffsalz u. dgl.

AEF, AUSSCHUSS FÜR EINHEITEN UND FORMELZEICHEN.

Der AEF hat in seiner Sitzung am 26. November 1921 nach satzungsgemäßer Beratung u. a. den Entwurf XVII. Normaltemperatur, angenommen und in folgendem Satze festgestellt.

Satz VII. Normaltemperatur.

Die Eigenschaften von Stoffen und Systemen sind tunlichst bei einer bestimmten einheitlichen Temperatur zu messen oder für eine solche zu berechnen und anzugeben. Als Normaltemperatur ist + 20° C zu wählen, sofern nicht besondere Gründe für die Wahl einer anderen Temperatur vorliegen.

Unberührt bleiben:

die Temperatur 0° in der Festlegung der Maßeinheiten „Meter" und „Ohm", der Druckeinheit „Atmosphäre" sowie bei Barometerangaben,

die Temperatur + 4° in der Festlegung der Maßeinheit „Liter" und für Wasser als Vergleichskörper



bei Dichtebestimmungen. Begründung s. „ETZ" 1914, S. 661.

Von den vom AEF gegebenen und zur Beratung gestellten Entwürfen kommen für die angewandte physikalische Chemie vor allem die folgenden in Betracht:

Entwurf XXIII.
Verhältnis der Pferdestärke zum Kilowatt.

Für die Umrechnung von Leistungsangaben aus Pferdestärken in Kilowatt und umgekehrt werden folgende Zahlen festgesetzt:

1 kW = 1,360 PS
1 PS = 0,735 kW.

Begründung.
Von K. Scheel.

Aus den Gleichungen

1 Watt = 1 Joule/Sekunde (1 W = 1 J/s)

und 1 PS = 75 kgm/s

folgt, wenn man setzt

$4{,}1842$ Joule $= 4{,}1863 \cdot 10^7$ erg

[nach Grüneisen und Giebe „Ann. d. Physik" **63**, 199 (1920)] und 1 g-Gew. 980,62 dyn = 980,62 erg/cm

1 PS = 735,1 W,

oder abgerundet 1 PS = 0,735 kW.

Der reziproke Wert von 0,7351 ist 1,3603; für die Umrechnung von Kilowatt in Pferdestärken wäre demnach die Zahl 1,360 anzunehmen.

Entwurf XXII.
Wert des mechanischen Wärmeäquivalents.
(November 1921.)

1. Der Arbeitswert der 10^0-cal ist 4,184 internationale Joule $= 4{,}186 \cdot 10^7$ erg.
2. Der Arbeitswert der mittleren (0^0 bis 100^0)-cal ist dem Arbeitswert der 15^0-cal als gleich zu erachten.
3. Der Zahlenwert der allgemeinen Gaskonstante R ist
   $8{,}316 \cdot 10^7$, wenn als Einheit der Arbeit das erg,
   8,312, wenn als Einheit der Arbeit das internationale Joule,
   1,987, wenn als Einheit der Arbeit die Kalorie,
   0,08207, wenn als Einheit der Arbeit die Literatmosphäre gewählt wird.
4. Das Wärmeäquivalent des internationalen Joule ist 0,2390 15^0-cal.
5. Der Arbeitswert der 15^0-cal ist 0,4269 kgm, wenn die Schwerkraft bei 45^0 Breite und an der Meeresoberfläche zugrunde gelegt wird.

Begründung.
Von K. Scheel.

Jaeger und von Steinwehr haben überzeugend dargetan (Berl. Sitzungsber. 424 (1915); Ann. d. Physik (1920) im Druck), daß sämtliche älteren Bestimmungen des mechanischen Wärmeäquivalents namentlich daran leiden, daß in ihnen die zugrunde liegenden elektrischen und thermometrischen Einheiten ungenügend definiert sind. Es scheint an der Zeit zu sein, den von Jaeger und von Steinwehr unter Zugrundelegung sicherer Einheiten in der Reichsanstalt ermittelten Arbeitswert der 15^0-cal = 4,1842 J anzunehmen. Aus diesem Werte haben Grüneisen und Giebe im Anschluß an ihre in der Reichsanstalt ausgeführte absolute Ohmbestimmung, Ann. d. Physik **63**, 199 (1920), den Arbeitswert der 15^0-cal $= 4{,}1863 \cdot 10^7$ erg abgeleitet.

Entwurf XXIV. Wert der Valenzladung F.

Die elektrochemische Einheit der Elektrizitätsmenge, d. h. die Ladung, welche ein Grammäquivalent eines Ions an positiver bzw. negativer Elektrizität trägt und die mit dem Buchstaben F bezeichnet wird, beträgt 96500 C.

Begründung.
Von H. von Steinwehr.

Der Berechnung sind die internationalen elektrischen Einheiten und das Atomgewicht des Silbers zugrunde zu legen. International ist das Coulomb, definiert als die Elektrizitätsmenge, die 1,11800 mg Silber zur Abscheidung bringt. Das Atomgewicht das Silbers beträgt nach der letzten Atomgewichtstabelle von 1919 107,88. Aus diesen beiden Zahlen ergibt sich für die Größe F der Wert 96500 C.

Der Wert, den die Bunsengesellschaft früher festgesetzt hatte, beträgt F = 96540; sie hat die Zahl 96500 inzwischen angenommen.

BÜCHERSCHAU.

Metallographie. Bd. I, Teil II, Heft 3. Die Konstitution der Bor-, Cer- und Aluminiumlegierungen. Von Prof. Dr. **W. Gürtler.** Verlag von Gebrüder Borntraeger, Berlin 1921. Preis 39 Mk.,

Nach langer Pause erscheint wieder ein Heft des sehr breit, man darf heute vielleicht sagen, zu breit angelegten Werkes, das in der bekannten gründlichen Weise die im Titel genannten Legierungen hinsichtlich ihrer Konstitution behandelt.

Hoffentlich kommt das Werk nun schnell zum Abschluß. Den zweiten Band, der die Eigenschaften der Legierungen enthalten soll, darf man mit besonderer Spannung erwarten. Fraenkel.

Die Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie in München. II. Jahresbericht (1919—1921). Von **Theodor Paul.** München 1922. Dr. H. Lüneburg.

Der kurze aber inhaltreiche Bericht sei der Aufmerksamkeit weiterer Kreise empfohlen. Die wichtigen Aufgaben, die sich die Anstalt stellt, haben bereits eingehende Bearbeitung gefunden, wie das Verzeichnis ihrer die Zahl 60 überschreitenden wissenschaftlichen Leistungen und Veröffentlichungen zeigt. Die Arbeitsgebiete sind: Erforschung der chemischen Zusammensetzung der Lebensmittel und der bei ihrer Gewinnung stattfindenden Vorgänge. Bearbeitung der bei der Aufbewahrung und Zubereitung der Lebensmittel in Betracht kommenden chemischen Fragen auf wissenschaftlicher Grundlage und unter Benutzung der von der Technik gebotenen Hilfsmittel. Verwertung der Nebenerzeugnisse (Abfallstoffe) bei der Gewinnung und Verarbeitung der Lebensmittel. Prüfung neuer Gedanken und Vorschläge auf dem Gesamtgebiete des Lebensmittelwesens; ferner Arbeit über die Verwendbarkeit in- und ausländischer Rohstoffe. Studien zur Verbesserung und Verbilligung der Gewinnung, Haltbarmachung (Konservierung) und Verpackung ausländischer Lebensmittel zwecks Überführung nach Deutschland. Erforschung der wissenschaftlichen und technischen Fortschritte des Auslandes auf dem Gebiete des Lebensmittelwesens (Studienreisen). Bearbeitung der bei der Nährwert- und Genußwertbestimmungen der Lebensmittel in Betracht kommenden chemischen Fragen. P. Askenasy.

HOCHSCHUL- UND PERSONALNACHRICHTEN U. A.

Berlin (Physikalisch-techn. Reichsanstalt). Geh. Rat Prof. Dr. Nernst übernimmt am 1. April die Leitung, neben der er bis zum 15. Oktober seine Geschäfte als Rektor der Berliner Universität fortführt. — (Universität). Dr. K. Rosenmund wurde zum a. o. Professor ernannt.

Clausthal i. H. (Bergakademie). Dr. H. A. Bahr habilitierte sich für Chemie.

Genf. Prof. Philippe Auguste Guye ist gestorben.

Gießen (Universität). Geh. Hofrat Dr. A. Naumann, der emeritierte o. Prof. der Chemie ist gestorben.

Hamburg (Universität). Prof. Dr. F. Voigtländer ist gestorben.

Jena (Universität). Dr. W. Eller wurde zum a. o. Professor ernannt.

Köln (Universität). Prof. Dr. E. Kloeppel, Vorstandsmitglied der Farbenfabriken Leverkusen, wurde zum a. o. Professor ernannt.

Ludwigshafen (Badische Anilin- und Sodafabrik). Prof. Dr. R. Bohn ist gestorben.

Prag (Deutsche Techn. Hochschule). Privatdozent Dr. K. Boresch wurde zum a. o. Professor der Agrikulturchemie ernannt.

Prag (Deutsche Universität). Prof. Dr. E. G. Pringsheim, Berlin, hat einen Ruf an das Pflanzenphysiologische Institut als Nachfolger von Prof. Dr. F. Czapek angenommen.

Schachen bei Lindau. Geh. Kommerzienrat Dr. A. Wacker ist gestorben.

Wien (Techn. Hochschule). Hofrat, Prof. Dr. W. Suida ist gestorben.

Leipzig. Ein Wilhelm-Ostwald-Preis wird in dem soeben erschienenen 100. Jubiläumsbande der „Zeitschrift für physikalische Chemie, Stöchiometrie, Verwandtschaftslehre", der Akademischen Verlagsgesellschaft, Leipzig, ausgeschrieben. Die zur Verfügung gestellte Summe von 20000 Mk. soll in zwei Teilen an die Verfasser besonders wertvoller Abhandlungen vergeben werden, wobei die Entscheidung durch die Autoren und Abonnenten der Zeitschrift selbst gefällt werden soll.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Erster Vorsitzender: Geh. Hofrat Prof. Dr. Dr.-Ing. h. c. F. Foerster, Dresden-A., Hohestraße 46.
Zweiter Vorsitzender: Geh. Hofrat Prof. Dr. Karl Elbs, Gießen, Frankfurter Straße 50.
Schatzmeister: Dr. Max Buchner, Hannover-Kleefeld, Schellingstraße 1.
Geschäftsführer: Privatdozent Dr. Fr. Hein, Leipzig, Talstraße 7, II.

Hauptversammlung 1922.

Unter Hinweis auf unsere Mitteilung in Heft 5/6 Seite 160 machen wir nochmals darauf aufmerksam, daß wir Vortragsmeldungen bis spätestens 15. Juni an unsere Geschäftsstelle, Leipzig, Talstr. 7, II, erbitten, da die endgültige Tagesordnung bereits Ende Juni der Hauptgeschäftsstelle der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte bekannt gegeben werden muß.

Wir verweisen hiermit auf die auf Seite 2/3 des Umschlages gemachten Änderungen bzw. Ergänzungen für den Bezug der „Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie", der „Zeitschrift für physikalische Chemie" und des „Generalregisters".

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäß § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen usw., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 30. Mai einschließlich) zu erheben.

Nr. 1769. Jansen, Dr. Robert, Chemiker, Eilenburg, Ziegelstraße 4; durch Viktor Falcke.
„ 1770. Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung, Neubabelsberg; durch W. Nernst.
„ 1771. Gesellschaft für Kohlentechnik m. b. H., Dortmund-Eving, Deutsche Straße 26; durch Franz Hein.
„ 1772. Hessische Universitäts-Bibliothek Gießen; durch Franz Hein.
„ 1773. Plausons Forschungsinstitut Hamburg-Barmbeck, Janestr. 26; durch Fr. Vinc. von Hahn.
„ 1774. Weygand, Dr. Conrad, Leipzig, Elsterstraße 49; durch Franz Hein.
„ 1775. Müller, Hans, stud. chem., Göttingen, Friedländerweg 34; durch Heinrich Remy.
„ 1776. Schwieger, Albert, stud. chem., Göttingen, Gronerstr. 54; durch Heinrich Remy.
„ 1777. Hoßfeld, Rudolf, stud. chem., Göttingen, Reinhäuserlandstr. 24; durch Heinrich Remy.
„ 1778. Kuhlmann, Alfred, cand. chem., Göttingen, Gronerstr. 46; durch Heinrich Remy.
„ 1779. Schreiber, Wilhelm, stud. chem., Göttingen, Hanssenstr. 3, II; durch Heinrich Remy.
„ 1780. Behnel, Erich, stud. chem., Göttingen, Gronerlandstr. 22; durch Heinrich Remy.
Nr. 1781. Balenstein, August, stud. chem., Göttingen, Wilhelm-Weberstr. 26/30; durch Heinrich Remy.
„ 1782. Manegold, Erich, Göttingen, Jüdenstr. 3a, II; durch Heinrich Remy.
„ 1783. Wiengke, Heinrich, Göttingen, Theaterplatz 5; durch Heinrich Remy.
„ 1784. Veczi, Gabriel, Göttingen, Planckstr. 10, II; durch Heinrich Remy.
„ 1785. Struve, Ralf, cand. chem., Leipzig, Ferd. Rhodestr. 33, II; durch Wilh. Böttger.
„ 1786. Pincussen, Ludwig, Dr. med. et phil., Direktor der biochem. Abteilg. des Städt. Krankenhauses am Urban-Berlin, Berlin-Wilmersdorf, Uhlandstr. 110; durch Fr. Hein.
„ 1787. Köln-Rottweil Aktiengesellschaft, Zweigniederlassung Dünsberg, Dünsberg; durch Franz Hein.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 1827. Ringer, Dr. Otto, Graz, Lendkai 33.

Adressenänderungen.

Nr. 1200. Beutner, Dr. Reinhard, jetzt: Leiden, Holl., Rapenburg 22, Pharmaco-Therapeutisches Institut.
„ 1655. von Hahn, Fr. Vinc. Dr., jetzt: Volksdorf b. Hamburg, Hüßberg 11.
„ 1777. Knorr, Carl Angelo, cand. chem., jetzt: München, Seidlstraße 10, III.
„ 1795. Osswald, Dr. Philipp, jetzt: Bad Hofheim, Taunus, Kurhausstr.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Prof Dr. Paul Askenasy, Karlsruhe (Baden). Druck von Oscar Brandstetter, Leipzig.
Verlag „Chemie", Leipzig, Nürnberger Straße 48.



ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE
UND ANGEWANDTE PHYSIKALISCHE CHEMIE.

Z. f. Elektroch. Bd. **28.** 1. Juni 1922. Nr. 11/12 (S. 257—304.)

ÜBER DIE THEORIE DER ADSORPTIONSVORGÄNGE. ENTGEGNUNG AN HERRN POLANYI[1]).

Von *A. Eucken.*

In meinem auf der letzten Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft gehaltenen Vortrage[2]) war ich veranlaßt, zu der Adsorptionstheorie des Herrn Polanyi kurz Stellung zu nehmen. Ich bemühte mich zum Ausdruck zu bringen, daß man bei unseren früheren Kenntnissen über die Größe der bei der Adsorption wirksamen Oberfläche durchaus berechtigt war, eine relativ beträchtliche Dicke der Adsorptionsschicht anzunehmen und dementsprechend eine für größere Gas- und Flüssigkeitsmengen erprobte Zustandsgleichung auf dieselbe anzuwenden. Als aber Langmuir[3]) in einigen Fällen zeigte, daß selbst im Sättigungszustande die adsorbierende Oberfläche nur mit einer Lage adsorbierter Molekeln bedeckt ist, deren gegenseitige Abstände stets z. T. erheblich größer sind, als im flüssigen Zustande, wurde, wie mir schien, einer derartigen Theorie der Boden entzogen[4]). Wie aus der Schlußbemerkung des Herrn Polanyi in seiner Entgegnung hervorgeht, beabsichtigt derselbe, zu dieser Frage noch einmal ausführlich Stellung zu nehmen, doch kann (wenigstens für meine Person) das Ergebnis — nämlich die Unzulässigkeit einer Anwendung der für reale Gase und Flüssigkeiten geltenden Zustandsgleichung auf eine adsorbierte Schicht der oben geschilderten Art — nicht zweifelhaft sein. Denn die Eigenschaften einer derartigen Schicht werden, abgesehen von der Wärmebewegung, allein bedingt durch Kräfte zwischen dem Adsorbens und den adsorbierten Molekeln, während es bei der Zustandsgleichung der Gase und Flüssigkeiten auf die gegenseitigen Kräfte gleichartiger Molekeln ankommt.

Die übrigen Punkte, in denen meine Ansicht von der des Herrn Polanyi z. T. abweicht, sind sachlich erheblich weniger bedeutungsvoll, erfordern aber trotzdem, nachdem Herr Polanyi sie hervorgehoben hat, auch meinerseits eine kurze Besprechung.

Durch den von Herrn Polanyi zu Beginn seiner Erwiderung beanstandeten Satz meines Vortrags wollte ich ausdrücken, daß die Polanyischen Berechnungen in Anbetracht ihrer konsequenten Durchführung und sonstigen Vorzüge zwar durchaus plausibel erschienen, daß ihnen aber von vornherein doch nicht dasjenige Maß an Überzeugungskraft innewohnte, deren es bedurft hätte, um Argumenten, wie sie etwa Langmuir beibringt, standhalten zu können. Ich betone nochmals, daß es bei unseren damaligen experimentellen Kenntnissen über die Größe der wirksamen Oberfläche wohl unmöglich war, eine überzeugendere Theorie zu schaffen.

Durch seine Erwiderung hat Herr Polanyi, soweit ich sehe, kein neues Moment beigebracht, das seiner Theorie in einem entscheidenden Punkte eine Stütze verliehe und meine Beurteilung prinzipiell widerlege. Im einzelnen bemerke ich folgendes:

Zu 1) Niemals habe ich behauptet, die „Endpunkte" der Isothermen verschiedener Temperatur fielen zusammen (denn diese hängen von dem zufälligen Druckwert ab, bei dem die Messungen gerade aufhören), sondern es handelt sich um den „Sättigungswert" der Isothermen. Prinzipiell müßte nach verschiedenen Theorien, z. B. nicht nur der Polanyischen, sondern auch der Langmuirschen Theorie[5]) ein solcher temperaturunabhängiger Sättigungswert vorhanden sein, bei dem die adsorbierende Oberfläche keine Molekeln mehr aufzunehmen vermag. Daß derselbe in allen Fällen, z. B. bei hohen Temperaturen überhaupt, praktisch erreichbar sei, ist damit nicht gesagt. Aber er bildet als asymptotischer Grenzwert für die Berechnung des Verlaufs der Isothermen bei hohen Drucken immerhin die gegebene Richtschnur. Ein Blick auf die Figuren 4 und 14 der Arbeit Berenyis[6]) läßt, wenigstens bei drei Isothermen, die Annäherung des berechneten Kurvenverlaufs an einen bestimmten Sättigungswert bereits deutlich erkennen. Übrigens zeigt namentlich Fig. 4, daß die Beobachtungen der Forderung eines temperaturunabhängigen Sättigungswertes anscheinend nicht entsprechen. Da die Messungen Langmuirs (vgl. Tabelle 4 meines Vortrags und die anschließende Besprechung derselben) zu dem gleichen Ergebnis führen, wird man bei einer Weiterführung der Theorie diesem Punkt besondere Aufmerksamkeit zu widmen haben.

Zu 2) Die Bemerkung „wenn die Neigung im geradlinigen Teil der Isothermen festgelegt ist" sollte nicht besagen, daß Polanyi dieselbe ohne weiteres nach meinem Verfahren berechnet, sondern daß die Berechnung letzten Endes auf dieselbe Wurzel, nämlich die Boltzmannsche e-Funktion zurückgeht. Tatsächlich ist die von mir zur Ermittlung des Adsorptionspotentials verwandte Grundgleichung (Gleichung [3] meines Vortrags) mit der von Polanyi wenigstens in vielen Fällen zum gleichen Zweck benutzten Gleichung (Vgl. Berenyi l. c. S. 632, Zeile 9) identisch. So erklärt sich dann auch, warum Polanyi zu sehr nahe den gleichen Werten für das

maxiale Adsorptionspotential gelangt, wie ich (Vgl. Tabelle 2 meines Vortrags und die in einem Vortrage von Polanyi mitgeteilte Tabelle[7]). Allerdings besteht insofern ein Unterschied zwischen beiden Berechnungsarten, als ich zur Ermittlung des maximalen Adsorptionspotentials zweier Isothermen im geradlinigen Teil bedarf, während Polanyi dasselbe aus dem Gesamtverlauf einer bereits gekrümmten Isotherme durch eine Extrapolation erhält.

Was die Kritik des Herrn Polanyi an meiner Berechnungsart betrifft, so war ich in der Tat in einigen (aber durchaus nicht allen Fällen) zu einer Extrapolation der Isothermen in dem geradlinigen Teil hinein gezwungen. Doch scheint es mir nicht, daß hierdurch eine ernste Unsicherheit in die Berechnung gekommen sei; selbst wenn man annimmt, daß hierdurch (äußerstenfalls) ein Fehler von 10% für das Verhältnis der adsorbierenden Menge zum Gasdruck entstanden wäre, so würde das (zufolge der Exponentialfunktion) für die Berechnung des Adsorptionspotentials nur wenig ins Gewicht fallen. Übrigens würde Herr Polanyi in Anbetracht der oben erwähnten Übereinstimmung unserer Zahlen für das Adsorptionspotential durch eine Beanstandung meiner Zahlen auch den Wert seiner eigenen schmälern.

Die von Polanyi ausdrücklich als Argument gegen meine Berechnungen angeführte Isotherme der Kohlensäure bei 319% (Messungen von Miss Homfray) liegt in der Tat bereits außerhalb des von meinen Berechnungen umfaßten Gültigkeitsgebietes; daß mir dieser Umstand s. Z. nicht entgangen war, geht daraus hervor, daß ich den betr. beobachteten Wert in Klammern gesetzt habe[8]).

Zum Schluß noch einige Worte über einen anderen Punkt, der, wie aus einer an mich gerichteten Zuschrift des Herrn P. Debye hervorgeht, zu Mißverständnissen Anlaß geben kann. Wenn ich es als Ergebnis hinstelle, daß die Temperaturunabhängigkeit des Adsorptionspotentials ein neues Argument gegen das sog. Dipolmodell der Moleküle liefert, so bezieht sich dasselbe selbstverständlich nur auf die in Tabelle 2 meines Vortrags angeführten Substanzen, bei denen, wie sich mittels verschiedener Methoden direkt zeigen läßt, das elektrische Moment in der Tat entweder gleich null (H_2, N_2, Ar, CH_4) oder (wenigstens im Vergleich zu stärker polaren Gasen) klein ist (CO, CO_2). Bei Gasen, die ein relativ großes elektrisches Moment besitzen, müßte sich die Dipolwirkung durch eine mehr oder weniger große Temperaturabhängigkeit des Adsorptionspotentials bemerkar machen, vorausgesetzt, daß die von den Molekeln des Adsorbens ausgehenden Kraftwirkungen elektrischer Natur sind. Nach den Berechnungen Berenyis, z. B. an dem (stark polaren) NH_3, scheint indessen merkwürdigerweise kein derartiger Effekt vorhanden zu sein.

Breslau, 31. März 1922.

1) Z.El.Ch. **28**, 110 (1922). — 2) Z.El.Ch. **28**, 6 (1922). — 3) Am.Soc. **40**, 1361 (1918). — 4) Dagegen ließen sich meine früheren Berechnungen, die allerdings auf relativ geringe Mengen adsorbierter Substanz beschränkt sind, ohne weiteres mit dem Langmuirschen Ergebnis in Einklang bringen. — 5) Mit Bedauern bemerke ich das Fehlen eines Hinweises, daß die auf S. 14 meines Vortrags mitgeteilte, im mündlichen Vortrag völlig beiseite gelassene Berechnung im wesentlichen einen kurzen Bericht der Langmuirschen Theorie der Adsorptionsisothermen darstellt. — 6) Ph.Ch. **94**, 640 u. 655 (1920). — 7) Z.El.Ch. **26**, 372 (1920). — 8) Ver.Ph. **16**, 354 Tab. 6 (1914).

(Eingelaufen 4. April 1922.)

DIE ENTROPIE DER ELEMENTE UND DAS PERIODISCHE SYSTEM.

Von *W. Herz.*

Von Lewis und Gibson[1]) sind vor einigen Jahren die Entropien (25°) einer Reihe von Elementen berechnet und in ihrem Zusammenhange zum dritten Wärmesatze behandelt worden. Es erscheint mir nicht ohne Interesse, diese Entropiewerte mit der Stellung der Elemente im periodischen System in Beziehung zu setzen, was, soweit ich sehen kann, bislang nicht geschehen ist[2]). Im nachfolgenden habe ich die Elemente nach der einfachsten Schreibart des periodischen Systems geordnet und dabei unter jedes Atomzeichen den Zahlenwert der von Lewis und Gibson angegebenen Entropien aufgeführt.

Tabelle 1.

				He		Li	Be	B		C	N	O	F				
				29,2		7,6	7,3	—		1 *)	22,8	24,1	—				
				Ne		Na	Mg	Al		Si	P	S	Cl				
				—		12,2	8,3	6,9		4,7	—	7,7	25,7				
A	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Co	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
36,4	19,7	11,0	—	6,6	—	5,8	7,3	6,6	7,2	7,2	8,8	9,8	—	—	—	—	18,5
				Zr		Mo		Ru	Rh	Pd	Ag	Cd		Sn			J
				9,5		7,5		6,9	7,6	8,9	10,2	11,6		11,5			15,7
			La														
			13,7														
						W		Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb			
						8,4		7,8	8,7	10	11,0	17,8	14,6	15,4			
				Th		Ur											
				13 6		11,1											

*) Mittelwert nach den Modifikationen verschieden.

Die Tabelle lehrt, daß die Entropien der Elemente von der linken Seite der Edelgase an sinken, etwa in der Mitte einen tiefsten Wert durchlaufen und auf der rechten Seite bei den Halogenen wieder zu hohen Zahlen ansteigen. Geringfügige Unstimmigkeiten finden sich bei Mn, Sn, Hg. Sehr hoch sind die Werte bei den gasförmigen Elementen.

Betrachten wir die Entropien zusammengehöriger Elementfamilien, die im periodischen System eine senkrechte Reihe bilden, so wachsen die Werte mit steigendem Atomgewicht, so lange es sich um positive (Metalle) oder indifferente Elemente (Edelgase, Kohlenstoffgruppe) handelt, während bei negativen Elementen (Sauerstoffgruppen, Halogene) die Entropien bei kleineren Atomgewichten größer sind. Noch besser als aus Tabelle I geht diese zweite Beziehung aus der folgenden bekannten Anordnung hervor:

Tabelle 2.

He 29,2	Li 7,6	Be 7,3		C 1	N 22,8	O 24,1				
	Na 12,2	Mg 8,3	Al 6,9	Si 4,7		S 7,7	Cl 25,7			
A 36,4	K 19,7	Ca 11,0		Ti 6,6		Cr 5,8	Mn 7,3	Fe 6,6	Co 7,2	Ni 7,2
	Cu 8,0	Zn 9,8					Br 18,5			
				Zr 9,5		Mo 7,5		Ru 6,9	Rh 7,6	Pd 8,9
	Ag 10,2	Cd 11,6		Sn 11,5			J 15,7			
			La 13,7			W 8,4		Os 7,8	Ir 8,7	Pt 10
	Au 11,0	Hg 17,8		Pb 15,4						
				Th 13,6						

Zusammenfassung.

Die Entropien der Elemente werden in die Regelmäßigkeiten des periodischen Systems eingegliedert.

Breslau, Universität, Physikalisch-chemische Abteilung, den 3. Mai 1922.

(Eingelaufen: 4. Mai 1922.)

1) Am. Soc. **39**, 2554 (1917). Ref. C. II, 579 (1918). — 2) Vgl. noch Pagliani, Atti [5] **24**, I 835 (1915). Ref. C. II 574 (1915).

ÜBER DIE ENTROPIEÄNDERUNG BEI DER ARBEITSLOSEN AUSDEHNUNG KOMPRIMIERTER GASE.

Von *V. Njegovan.*

In der Thermodynamik wird die Formel für die Entropie der Gase auf Grund der Gleichung $pv = RT$, die eigentlich nur für ideale Gase streng gültig ist, abgeleitet. Für die Entropie eines Moles[1]), eines idealen Gases haben wir:

$$S = C_v \ln T + R \ln V + \text{konst.} \quad \ldots \quad (1)$$

Diese Gleichung gilt streng nur unter folgenden Bedingungen:

$$pV = RT \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial T}\right)_V = 0 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

$$\frac{C_p}{C_v} = k \quad \ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (6)$$

Aus Gleichung (1) für die Entropie idealer Gase geht hervor, daß bei der Ausdehnung der Gase in das Vakuum nur der Faktor $R \ln V$ zunimmt, während der Faktor $C_v \ln T$ mit Rücksicht auf Gleichungen (3), (4) und (6) konstant bleibt. Die Entropie eines idealen Gases vergrößert sich bei diesem typisch irreversiblem Prozesse. Diese Konstatation steht vollständig im Einklange mit der thermodynamischen Definition irreversibler Prozesse.

Es entsteht die Frage: Wie ändert sich die Entropie bei der Ausdehnung komprimierter Gase in das Vakuum? Für komprimierte Gase gilt keine von den obigen Gleichungen. In erster Linie hat die Gleichung (1) keine Gültigkeit. Für reale Gase haben van der Waals, Clausius u. a. Gleichungen aufgestellt, die mindestens in gewissen Druck- und Temperaturgebieten den Tatsachen entsprechen. Aber auch die spezifischen

Wärmen der realen Gase sind nicht konstant. Sie sind abhängig nicht nur von der Temperatur sondern auch vom Drucke. Von dem Drucke und von der Temperatur hängt auch das Verhältnis k der spezifischen Wärme bei konstantem Drucke und der spezifischen Wärme bei konstantem Volumen ab. Schließlich ist es bekannt, daß bei komprimierten Gasen das Gay-Lussacsche Gesetz von der Konstanz der Temperatur bei der Ausdehnung ins Vakuum, Gleichung (6), keine Gültigkeit hat. Komprimierte Gase kühlen sich ab oder erwärmen sich, je nachdem sie sich unterhalb oder oberhalb des sog. „Inversionspunktes“ befinden (Joule-Thomson-Effekt).

Gerade wegen dieser so komplizierten Verhältnisse ist die Antwort auf unsere obige Frage ziemlich schwer. Auf Grund des vorhandenen experimentellen Materials konnte ich bei zwei Fällen mit einer hinreichenden Genauigkeit die Entropieänderungen bei der Ausdehnung realer Gase ins Vakuum berechnen.

Als erstes Beispiel nehmen wir die Ausdehnung der Kohlensäure von 70 bis 50 at bei der Anfangstemperatur von 67,6° C, wobei wir voraussetzen, daß sich das Gas um ca. 30° C, also bis 38° C abkühlt. Da für diesen Fall die Gesetze für ideale Gase nicht gültig sind, können wir auch die Entropiegleichung (1) hier nicht verwenden. Wir werden in diesem Falle die Entropiegleichung verwenden, die von der van der Waalsschen Gleichung $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = \alpha T$ abgeleitet ist. Da aber die Werte für a und b in der Literatur unter Voraussetzung angegeben sind, daß bei 0° C $p_0 = 1$ und $v_0 = 1$ ist, so müssen wir obige Gleichung transformieren für ein Mol, d. h. $v_0 = 22{,}412$ l, $p_0 = 1$ at bei 0° C[2]), und die van der Waalssche Gleichung wird folgende Form erhalten:

$$\left(p + \frac{22{,}412^2\, a}{22{,}412^2\, v^2}\right)(22{,}412\, v - 22{,}412\, b) = 22{,}412\, \alpha T = RT$$

oder für $A = 22{,}412^2\, a$, $B = 22{,}412\, b$ und $V = 22{,}412\, v$

$$\left(p + \frac{A}{V^2}\right)(V - B) = RT, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

wo p in Atmosphären ausgedrückt wird und V das Volumen eines Moles in Litern bedeutet. Leiten wir jetzt von dieser so transformierten van der Waalsschen Gleichung die Entropiegleichung ab, so erhalten wir[3])

$$S = C_v \ln T + R \ln (V - B) + \frac{A}{TV} + \text{konst.} \quad (8)$$

Es entsteht jetzt die Frage, ob wir für dieses Druck- und Temperaturgebiet die van der-Waalssche Gleichung, die auch nicht immer die Eigenschaften der realen Gase reproduziert, nehmen dürfen? Es wurde für Kohlensäure experimentell erwiesen, daß die Werte, die auf Grund der van der Waalsschen Gleichung berechnet wurden, mit den Messungen zwischen 12 und 35 at bei 6,5° C und zwischen 17 und 81 at bei 64° C vorzüglich übereinstimmen. Es steht also außer Zweifel, daß wir das Volumen für ein Mol Kohlensäure bei 38° und 67,6° C unter 50 und 70 at auf Grund der van der Waalsschen Gleichung berechnen können (vgl. Tabelle 1).

Aus der obigen Gleichung (7) kann man nicht direkt erkennen, wie sich die Entropie bei der Ausdehnung des Gases ändert.

Betrachten wir zuerst das erste Glied $C_v \ln T$. Die spezifische Wärme bei konstantem Volumen ist in diesem Gebiete nicht direkt ermittelt worden. Sie kann aber berechnet werden auf Grund der Befunde, die Lussana[4]) experimentell zwischen 24,25 und 86,90 at bei 38 und 67,7° C ermittelt hat. Durch graphische Intrapolation wurden zuerst die Werte für die spezifische Wärme bei konstantem Drucke bei obigen Temperaturen unter 50 und 70 at berechnet. Mit Hilfe der Gleichung $\frac{C_p}{k} = C_v$ können wir dann die Werte für spezifische Wärme bei konstantem Volumen bekommen. Für diese Temperaturen haben wir zwar keine direkt experimentell ermittelten Werte für k, wir werden aber offenbar einen unbedeutenden Fehler machen, wenn wir zu diesem Zwecke die Amagatschen Werte[5]) für 50 und 70 at und 50° C nehmen (vgl. Tabelle 1).

Aus den Messungen Lussanas und Amagats geht also hervor, daß in diesem Gebiete die spezifische Wärme bei konstantem Volumen mit wachsendem Volumen abnimmt. Mit dieser Ausdehnung des Gases ist aber kausal auch seine Abkühlung verbunden (Joule-Thomsonscher Effekt). Aus den Messungen der oben genannten Autoren geht auch hervor, daß in diesem Gebiete mit sinkender Temperatur die spezifische Wärme bei konstantem Volumen zunimmt. Während also die Ausdehnung des Gases eine Abnahme der spezifischen Wärme hervorruft, wirkt die damit verbundene Abkühlung im entgegengesetzten Sinne. Diese beiden Wirkungen kompensieren sich also teilweise. In unserem Falle überwiegt offenbar die Abnahme der spezifischen Wärme, wie das aus der Tabelle 1 ersichtlich ist.

Diese Veränderlichkeit der spezifischen Wärme scheint nicht im Einklange mit der van der Waalsschen Gleichung zu sein. Nach Planck[6]) ist

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

Wenn das Gas der van der Waalsschen Gleichung folgt, so ist es

$$p = \frac{RT}{V - B} - \frac{a}{V^2}, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{V - B}, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = 0$$

oder mit anderen Worten, bei den Gasen, die der van der Waalsschen Gleichung folgen, ist C_v vom

Tabelle 1.

p Atm.	38° C C_p Lussana	C_p intrap.	$C_v = \frac{C_p}{1{,}705}$	V	S	50° C C_p intrap.	k Amagat	$C_v = \frac{C_p}{k}$	V	S	67,6° C C_p Lussana	C_p intrap.	$C_v = \frac{C_p}{2{,}327}$	V	S
24,25	12,68	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10,84	—	—	—	—
50,00	—	12,5	7,33	0,37	**40,10**	12,01	1,705	7,04	0,44	**39,10**	—	11,30	—	—	—
54,10	14,33	—	—	—	—	—	—	—	—	—	12,11	—	—	—	—
60,00	—	18,05	—	—	—	16,29	1,903	8,56	0,35	**47,11**	—	13,65	—	—	—
61,70	19,29	—	—	—	—	—	—	—	—	—	14,20	—	—	—	—
70,00	—	26,5	—	—	—	23,12	2,327	9,93	0,28	**54,87**	—	18,05	7,76	0,29	**42,60**
75,80	32,18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	21,31	—	—	—	—
85,40	43,80	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
86,90	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	30,6	—		—	—

Druck (Volumen) unabhängig. Wir dürfen aber dabei nicht vergessen, daß B von der Temperatur abhängig ist, d. h. $B = f(T)$, und demnach auch das Glied $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v$ in der Gleichung (9) nicht Null sein kann, oder mit anderen Worten: C_v ist vom Volumen (Druck) abhängig.

Es ist noch die Frage ungelöst geblieben, wie groß ist der Joule-Thomsonsche Effekt in diesem Falle? Da 67,6° C unterhalb des „Inversionspunktes" liegt, so wird sich das Gas bei der Ausdehnung von 70 bis 50 at abkühlen, womit auch der Faktor ln T kleiner wird. Direkte Messungen dieses Effektes bei diesen Drucken und Temperaturen sind nicht vorhanden. Wir können deshalb nicht genau bestimmen, um wieviel der Faktor ln T abnehmen wird und wie groß wird die Wirkung dieser Temperaturabnahme auf die Änderung der spezifischen Wärme sein.

Tabelle 2.

Die Temperaturerniedrigung beim Joule-Thomsonschen Effekt für 1 at.

t°	Druck bis 6 at Δt	Druck bis 40 at Δt	t = 20° C p	Δt
0	1,35	1,46	2	1,21
10	1,24	1,32	5	1,24
20	1,14	1,20	10	1,31
30	1,05	1,11	15	1,37
40	0,96	1,04	20	1,43
50	0,89	0,99	25	1,50
60	0,83	0,95		
70	0,76	0,91		
80	0,71	0,87		
90	0,66	0,83		
100	0,62	0,80		

In der Tabelle 2 sind einige Messungen des Joule-Thomsonschen Effektes bei der Kohlensäure angegeben[7]). Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß dieser Effekt mit wachsendem Drucke zunimmt und mit wachsender Temperatur abnimmt, da sich das Gas dem Inversionspunkte nähert, bei welchem Punkte er gleich Null wird. Auf Grund dieser Angaben können wir voraussetzen, daß bei einer Expansion der Kohlensäure von 70 bis 50 at, bei einer Anfangstemperatur von 67,6° C die Temperatur pro Atmosphäre um ca. 1,5° C abnimmt. Bei dieser Ausdehnung würde sich die Kohlensäure also um etliche 30° C abkühlen, d. h. die Temperatur würde von 67,6 auf 38° C sinken, und die spezifische Wärme würde von 7,76 auf 7,33 fallen (siehe Tabelle 1).

Aus allem dem geht hervor, daß bei dieser Ausdehnung das Glied $C_v \ln T$ abnimmt. Es würde auch ohne des Joule-Thomsonschen Effektes abnehmen, weil schon infolge der Ausdehnung allein die C_v stark abnimmt.

Dieser Effekt ist hier vielleicht größer als 1,5° C pro Atmosphäre, somit auch die Abkühlung des Gases größer, demnach wird auch die Abnahme der spezifischen Wärme stärker paralisiert sein. Dann ist aber auch die Abnahme des Faktors ln T viel bedeutender. Es steht also außer Zweifel, daß auch im Falle noch größeren Joule-Thomsonschen Effektes der Gesamtwert des Gliedes $C_v \ln T$ noch immer abnehmen würde.

Das zweite Glied $R \ln (V - B)$ wächst mit wachsendem Volumen. Wir wissen zwar, daß B sowie auch A in der van der Waalsschen Gleichung sich mit der Temperatur ändern, aber diese Änderungen sind sehr unbedeutend. Wir können allerdings annehmen, daß bei veränderlichem A, B (= 0,0515 l) konstant bleibt[8]).

Das Glied A/TV ändert sich auch, da mit wachsendem V die Temperatur T sinkt und A (bei konstantem B) zunimmt. Aus der Tabelle 3

Tabelle 3.

T	V	a	$\frac{A}{TV}$
340,6	0,29	0,00774	0,039
311,0	0,37	0,00824	0,035

ersieht man, daß bei dieser Ausdehnung dieses Glied, wenn auch äußerst langsam, auch abnimmt. Die Änderungen dieses Gliedes bleiben weit hinter den Änderungen der Glieder $C_v \ln T$ und $R \ln (V - B)$ und wir können dieses Glied deshalb ganz vernachlässigen.

Es entsteht jetzt die Frage, ob in unserem Falle die Änderungen des Gliedes $C_v \ln T$ oder jene des Gliedes $R \ln (V - B)$ überwiegen? Wenn wir den Joule-Thomsonschen Effekt nicht in Betracht ziehen und voraussetzen, daß das Gas sich von 70 bis 50 at bei konstanter Temperatur von

50^0 ausdehnt, wird die Abnahme des Gliedes $C_v \ln T$ bedeutend größer als die Zunahme des Gliedes $R \ln (V - B)$ sein, d. h. die Entropie würde in diesem Falle abnehmen (siehe Tabelle 1, mittlere Kolonne)[9]. Diesen Fall könnten wir verwirklichen, indem wir das Gas während der Ausdehnung in Berührung mit einem sehr großen Wärmereservoir von 50^0 C setzen würden.

Setzen wir voraus, daß dieser Effekt $1{,}5^0$ C pro at ausmacht, d. h. 30^0 für 20 at, so würde noch immer die Abnahme des Gliedes $C_v \ln T$ größer von der Zunahme des Gliedes $R \ln (V - B)$ sein. Wenn dieser Effekt noch größer wäre, so groß, daß dadurch die Abnahme der C_v vollständig paralysiert werden sollte, so würde offenbar die Abnahme des Gliedes $C_v \ln T$ wegen starker Abnahme der Temperatur noch immer die Zunahme des Gliedes $R \ln (V - B)$, welche Zunahme immer gleich klein bleibt, überholen. Wir erhalten so in diesem Falle für die Entropie eines Moles Kohlensäure (unter Voraussetzung des Joule-Thomsonschen Effektes $1{,}5^0$ C pro at):

unter 70 at bei $67{,}6^0$ $S = 45{,}06 + (2{,}11 - 4{,}57) = \mathbf{42{,}60}$,

unter 50 at bei 38^0 $S = 42{,}08 + (2{,}59 - 4{,}57) = \mathbf{40{,}10}$.

Aus diesem Beispiele geht hervor, daß bei der Ausdehnung der Kohlensäure von 70 bis 50 at in das Vakuum bei der Anfangstemperatur von 67,2 die Entropie bedeutend abnimmt.

Als zweites Beispiel haben wir die Ausdehnung des Wasserdampfes bei 400^0 C von 17 bis 7 at. Die notwendigen experimentellen Angaben für p, V und C_v gibt uns Schüle[10]. Bei der Berechnung der Entropie wurde die Konstante B nicht in Betracht gezogen, da das Gas hier stark dem idealen Zustande sich nähert, und außerdem ändert sich B nicht mit dem Volumen bzw. Temperatur (bei veränderlichem A). Mit noch mehr Recht, als im vorigen Beispiele wurde also hier das Glied A/TV vernachlässigt (Tabelle 4). Hier wurde

Tabelle 4.

p at	V	C_v	$C_v \ln T + R \ln V = S$
17	3,294	7,29	47,47 + 2,37 = **49,81**
13	4,338	7,13	46,43 + 2,91 = **49,31**
11	5,130	7,06	45,97 + 3,25 = **49,22**
9	6,180	6,97	45,38 + 3,61 = **48,99**
7	8,100	6,91	44,99 + 4,14 = **49,13**

auch der Joule-Thomsonsche Effekt nicht in Betracht gezogen. Auf Grund des TSV-Diagramms nach Schüle[11]) kann man aber ausrechnen, daß in diesem Falle die Abnahme der Temperatur nicht über 4 bis 5^0 C ausmachen würde. Diese Temperaturabnahme wird den Faktor $\ln T$, wenn auch sehr wenig, vermindern; sie wird auch auf die spezifische Wärme einwirken. Nach Schüle sinkt die spezifische Wärme in diesem Gebiete mit der Temperatur (im Gegensatze zum ersten Beispiel). Der Joule-Thomsonsche Effekt bewirkt also hier unbedingt eine weitere, wenn auch sehr kleine Abnahme der Entropie.

Aus diesem zweiten Beispiele ersehen wir, daß bei der Ausdehnung des Wasserdampfes bei 400^0 C von 17 bis 7 at die Entropie abnimmt. Erst in der Nähe von 7 at, wo das Gas sich dem idealen Zustande zu nähern beginnt, bemerkt man eine kleine Zunahme.

In beiden Fällen haben wir die Konstante A und im zweiten auch die Konstante B vernachlässigt. Das will nicht sagen, daß wir damit auch die van der Waalssche Gleichung verlassen haben, und statt dessen die Gleichung $pV = RT$ genommen haben, welche die Konstanz der spezifischen Wärme unbedingt verlangt. Trotz der Vernachlässigung der Konstanten A und B bei der Berechnung der Entropie stehen wir noch immer auf dem Boden der van der Waalsschen Gleichung mit veränderlichem C_v (s. oben). Es handelt sich hier eigentlich nicht um genaue Berechnung der Entropiegröße, sondern nur um ihre Änderungen. Da die Änderungen des Gliedes $C_v \ln T$ die Änderungen der Entropie in den Einheiten hervorrufen, können wir hier das Glied A/TV, dessen Änderungen in dritter Dezimale vorkommen, vernachlässigen.

Bei genauen Berechnungen des Druckes p und Volumens V dürfen natürlich die Konstanten A und B nicht vernachlässigt werden. Diese Berechnungen verlangen eine viel größere Genauigkeit.

Während bei der Prüfung der van der Waalsschen Gleichung[12]) das Volumen durch eine vierzifferige Zahl dargestellt wird, genügt es für unsere Rechnungen, das Volumen nur durch eine zweizifferige Zahl darzustellen, so daß die Einwirkung der Konstanten A und B fast nicht in Betracht kommt. Hingegen kommt bei den Berechnungen der Entropie der realen Gase der Ausdruck $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v \neq 0$, somit auch die Abhängigkeit der C_v vom Volumen (Druck) stark zur Geltung (s. oben).

Ein so wichtiger Befund müßte noch durch weitere experimentelle Belege unterstützt werden. Man muß aber schon jetzt zugeben, daß das anfangs aufgestellte Problem besteht und daß es noch nicht ganz definitiv gelöst ist. Diese zwei Beispiele zwingen uns aber, daß wir die irreversiblen Prozesse mit gewisser Reserve als solche definieren sollen, bei welchen die Entropie unbedingt zunehmen muß.

Sollte sich dieser Befund bestätigen, so würde das keine Außerkraftsetzung, sondern eher eine Erweiterung des II. Hauptsatzes bedeuten. An Stelle der Entropie kommt hier das Volumen, welches sich naturgemäß unbedingt vergrößert und dessen Zunahme das Maß der Irreversibilität bedeutet.

Zusammenfassung.

Es wurde an einigen Beispielen gezeigt, daß es irreversible Zustandsänderungen gibt, welche unter Entropieabnahme vor sich gehen.

Zagreb (Jugoslavien), Technische Hochschule.

(Eingelaufen 20. Febr. 1922.)

1) Hier und in der Folge wird der Wert der Entropie für ein Mol des Gases berechnet. Demnach bedeuten uns $C_v = mc_v$ und $C_p = mc_p$ „Molekular"wärmen bei konstantem Volumen bzw. konstantem Drucke. R ist die Gaskonstante für ein Mol und V das Volumen derselben Menge. — 2) Jellinek, Lehrb. der physikal. Chemie Bd. I, S. 389. — 3) C_v und R werden hier in kalorischem Maße ausgedrückt. Wir müßten hier auch den Ausdruck (V — B), welcher in Litern ausgedrückt ist, mit 24,179 multiplizieren. Da aber ln 24,179 konstant bleibt, beeinflußt er die Entropiegleichung nicht und kann entfallen. — 4) Jellinek, l. c. S. 414. Die Bestimmungen der spezifischen Wärmen bei so hohen Drucken sind sehr schwierig und man könnte auf ihre Richtigkeit zweifeln. Übertragen wir aber alle diese Werte auf ein Diagramm, so werden wir sehen, wie die Isothermen sehr regelmäßig verlaufen, was für eine gewisse Verläßlichkeit dieser Messungen spricht. Es ist charakteristisch, daß diese Isothermen bei ca. 40 at ein Minimum durchlaufen. — 5) Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen. 4. Aufl., S. 775 (1912). Amagat, Notes sur la physique et thermodynamique. Paris, S. 56 (1912). — 6) Jellinek, l. c. S. 422. — 7) Landolt-Börnstein, l. c. S. 786. — 8) Jellinek, l. c. S. 391. — 9) Die notwendigen C_v-Werte wurden auch durch graphische Intrapolation berechnet. — 10) Schüle, Techn. Thermodynamik, 3. Aufl., II. Bd., S. 53. — 11) Schüle, I. Bd., S. 239. — 12) Jellinek, l. c. S. 389.

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE ELEKTROLYTISCHE GEWINNUNG VON NATRIUMPERBORAT.

Von *Kurt Arndt* und *Ernst Hantge*.

Auf der 22. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft 1915 berichtete der eine von uns über ein Verfahren, Natriumperborat durch Elektrolyse einer wäßrigen Lösung von 40 g Borax und 120 g wasserfreier Soda im Liter herzustellen. Als Anode diente Platindrahtnetz, als Kathode ein von Kühlwasser durchströmtes Zinnrohr. Ein Diaphragma ist nicht erforderlich[1]).

Wir wollen nun in Ergänzung jener kurzen Mitteilung ausführlicher berichten, welchen Einfluß die verschiedenen äußeren Bedingungen (Stromstärke, Temperatur, Zusammensetzung der Lösung) auf die Stromausbeute haben, und wie sich der Zusammenhang zwischen Anodenspannung und Stromstärke darstellt. Das Verfahren selbst ist unterdes durch D.R.P. 297223 geschützt worden und wird im großem Maßstabe ausgeübt.

1. Versuchsanordnung.

Die zu unseren Elektrolysen benutzte Apparatur ist in Fig. 1 dargestellt. In ein viereckiges Batterieglas, welches 1 l Flüssigkeit faßt, tauchen

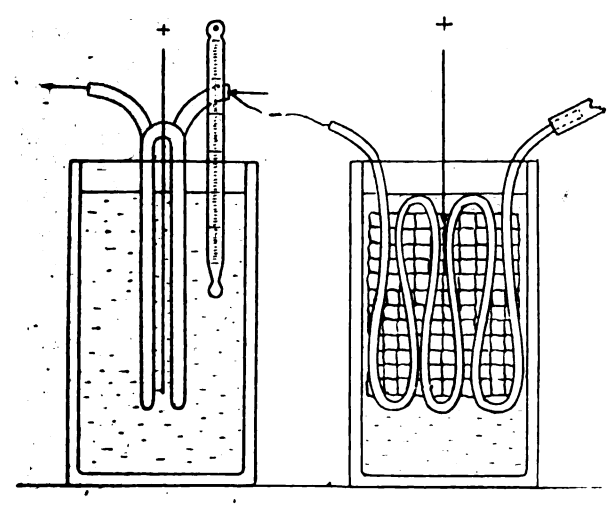


Fig. 1.

die Elektroden: Die Anode von der Größe 6 × 8 cm besteht aus geklöppeltem Platindrahtnetz, 4 Maschen auf dem cm² aus 0,3 mm starken Platindraht; die Zuführung ist 2 mm stark und besteht ebenfalls aus Platin. Die Kathode, ein zickzackförmig gewundenes Zinnrohr vom äußeren Durchmesser 8 mm, umgibt die Anode von beiden Seiten in einem Abstand von 5 mm und wird ständig von Kühlwasser durchflossen. Bei Stromschluß setzt eine starke Gasentwicklung ein, die das gebildete Perborat aus dem engen Raum zwischen den Elektroden herausführt, was natürlich für die Stromausbeute sehr günstig ist.

Die Stromausbeute bestimmten wir durch Titration einer angesäuerten Probe des Elektrolyten mit Permanganat. Vor dem Herauspipettieren der Probe wurde der Elektrolyt jedesmal mit einem breiten Glasstreifen gründlich durchgerührt.

Die folgende Tabelle 1 gibt als Beispiel die Ergebnisse wieder, welche wir an einer Lösung von 120 g Natriumcarbonat (wasserfrei) und 30 g Borax bei 10 Ampere Stromstärke und einer Badtemperatur von etwa 14° erhielten. Um die kathodische Reduktion möglichst herabzudrücken, setzten wir nach bekanntem Vorbilde Bichromat (0,1 g) und 1 Tropfen Türkischrotöl zu. Aus der Titration wurde unter der Annahme[2]), daß aller aktiver Sauerstoff im Elektrolyten als Perborat enthalten sei, der in der 6. Spalte angegebene Perboratgehalt berechnet.

Tabelle 1.

Zeit	Amp.	Volt	Temp.	Im Liter akt. S g	Perborat g	% Stromausbeute
0	10,0	5,8	13,8	—	—	—
15	10,0	5,8	13,7	0,45	4,3	60,3
30	10,0	5,8	13,9	0,88	8,4	58,5
45	10,0	5,8	14,1	1,17	11,3	52,5
60	10,0	5,8	14,2	1,37	13,2	46,0
75	10,0	5,8	14,4	1,52	14,6	40,8
90	10,0	5,8	14,3	1,62	15,6	36,3
105	10,0	5,8	14,0	1,65	15,9	31,6
120	10,0	5,8	13,5	1,7	16,3	28,6

Die in der letzten Spalte aufgeführten Prozentzahlen geben an, wie sich der tatsächliche Gehalt des Elektrolyten an aktivem Sauerstoff zu dem aus der Strommenge nach dem Faradayschen Gesetz berechneten Gehalt (von Beginn der Elektrolyse an gerechnet) verhält. Wir sehen, daß er mit zunehmendem Gehalt an Persalz ziemlich rasch abfällt. In der zweiten Stunde ist die Zunahme des Gehaltes kaum $^1/_4$ von der in der ersten Stunde. Für die Praxis ist es gar nicht nötig, die Anreicherung so hoch zu treiben, weil die Lösung schon bei geringerem Gehalt an Perborat übersättigt ist. Welchen Anteil an diesem Abfall die Änderung der anodischen Oxydation und die kathodische Reduktion besitzen, darüber haben uns Gasanalysen nach Oettel Aufschluß gegeben, über die wir in einem späteren Abschnitt dieser Veröffentlichung berichten.

2. Einfluß der Stromdichte.

Um den Einfluß der Stromdichte auf die Persalzbildung zu prüfen, führten wir eine Reihe von Elektrolysen bei 10, 15, 20 und 25 A durch. Weil die Drahtnetzanode 48 cm² Fläche bedeckt, so bezieht sich die Stromstärke, wenn man die beiderseitig beanspruchte Netzanode einer vollen Blechanode gleichsetzt, auf eine Anodenfläche von 96 cm². Die angegebenen Stromstärken sind also, um die Stromdichte auf 1 dm² Anodenfläche zu erhalten, noch mit dem Faktor 1,04 zu multiplizieren. Wir geben, um an Raum zu sparen, in der folgenden Tabelle 2 gleich eine Zusammenstellung der mit den genannten Stromstärken erhaltenen Ausbeuten. Der Elektrolyt enthielt, wie oben angegeben, 120 g Natriumcarbonat und 30 g Borax[3]) 0,1 g Bichromat und 1 Tropfen Türkischrotöl im Liter.

Tabelle 2.
Einfluß der Stromstärke auf die Ausbeute.

Minuten	10 Ampere (5,8 Volt 14,0°)		15 Ampere (6,5 Volt, 14,7°)		20 Ampere (7,1 Volt, 15,0°)		25 Ampere (7,2 Volt, 17,6°)	
	akt. S.	Stromausb.	akt. S.	Stromausb.	akt. S.	Stromausb.	akt. S.	Stromausb.
15	0,45 g/l	60,3 %	0,7 g/l	62,7 %	0,95 g/l	63,5 %	1,1 g/l	59 %
30	0,88	58,5	1,3	58,3	1,6	53,6	1,8	51
45	1,17	52,3	1,6	44,8	2,0	44,6	2,1	38
60	1,37	46,0	1,85	41,4	2,2	36,8	2,3	31
75	1,52	40,8	1,98	35,4	—	—	—	—
90	1,62	36,3	2,1	30,1	—	—	—	—

Die angegebenen Temperaturen sind Mittelzahlen. Bei 10 Amp. schwankte die Badtemperatur zwischen 13,8 und 14,4°, bei 15 A von 13,7 bis 15,3°, bei 20 A von 14,8 bis 15,2° bei 25 A war sie anfangs 14.5°, stieg in der ersten Viertelstunde auf 17,5°, in der zweiten auf 17,7° und blieb dann stehen. Wünschenswert wäre es natürlich gewesen, alle diese Versuche bei der gleichen Temperatur durchzuführen; das war aber unter den obwaltenden Verhältnissen nicht zu erreichen; bei 25 A konnte nur durch gleichzeitige Kühlung von außen die Temperatur unter 18° heruntergedrückt werden.

Bezieht man die Stromausbeuten nicht auf die ganze Zeit seit Beginn der Elektrolyse, sondern auf kürzere Spannen, so tritt der ungünstige Einfluß des zunehmenden Persalzgehaltes noch viel stärker hervor. Für die vergleichende Tabelle 3 wurden die Stromausbeuten für die Intervalle berechnet, in denen je 5 Ah durch das Bad gesandt wurden.

Tabelle 3.

Ampere-Stunden	Stromstärke			
	10 Ampere	15 Ampere	20 Ampere	25 Ampere
0—5	58,5 %	60,0 %	61,8 %	62,2 %
5—10	33,3	40,0	38,5	44,6
10—15	16,8	23,8	30,1	28,0
15—20	5,1	11,4	13,4	14,4

Nach dieser Tabelle erscheint es am vorteilhaftesten, mit möglichst hoher Stromdichte zu arbeiten. Aber das Bild wird anders, wenn wir die verbrauchte elektrische Energie vergleichen. Berechnen wir aus Stromstärke und Badspannung den Aufwand an Kilowatt-Stunden für 1 kg Natriumperborat, so ergibt sich Tabelle 4.

Tabelle 4.

Stromstärke Amp.	Badspannung in Volt	Kilowattstunden auf 1 kg Perborat.
10	5,8	7,1
15	6,5	7,3
20	7,1	6,9
25	7,2	8,1

Aus dieser Tabelle ersehen wir, daß bei 25 A der Aufwand an elektrischer Energie wesentlich höher ist als unter den gleichen Umständen bei 10—20 A. Dazu kommen die Kosten der bei 25 A schon schwierig werdenden Kühlung. Wie notwendig eine genügende Kühlung des Elektolyten ist, geht aus dem folgenden Abschnitt hervor, welcher den Einfluß der Temperatur auf die Stromausbeute behandelt.

3. Einfluß der Temperatur.

Die Versuche über den Einfluß der Temperatur auf die Stromausbeute wurden in einem Bereiche von 14—18,5° mit einer gleichbleibenden Stromstärke von 10 A durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5.

Minuten.	14,0° ak. S.	Stromausb.	16,7° akt. S.	St.-A.	18,6° akt. S.	St.-A.
15	0,45 g/l	60,3 %	0,56	75,0	0,44	58,3
30	0,88	58,5	0,74	49,2	0,78	51,8
45	1,17	52,5	0,88	39,4	1,00	44,7
60	1,37	46,0	1,15	38,5	1,13	37,7
75	1,52	40,8	1,35	36,2	1,20	32,2
90	1,62	36,3	1,48	33,0	1,38	29,6

Die Stromausbeute fällt mit steigender Temperatur[4]). Dies hängt damit zusammen, daß die Selbstzersetzung des Persalzes durch Erwärmen beschleunigt wird. Unter 14° mit der Badtemperatur hinabzugehen, empfiehlt sich nicht, weil dann aus dem Elektrolyten zugleich mit dem Perborat Borax und auch Soda auskristallisieren. Unter einen Gehalt von 30 g Borax und 120 g Natriumcarbonat im Liter zu gehen ist aber nicht zweckmäßig, weil dann die Stromausbeute schlechter wird und auch die Badspannung, die an sich schon mit sinkender Temperatur steigt, bei geringerem Salzgehalt beträchtlich höher ist. Der nächste Abschnitt behandelt diese Zusammenhänge.

4. Einfluß der Zusammensetzung des Elektrolyten.

Zunächst wurde bei unveränderter Sodakonzentration (120 g/l) der Boraxgehalt von 10 bis 40 g geändert und dann bei stets 30 g Borax[5]) der Sodagehalt von 100 bis 140 g wasserfreier Soda im Liter variiert. Die Stromstärke betrug 20 A, die Badtemperatur um 15°. Tabelle 6 bringt gleich die Stromausbeuten für einen Zeitraum von 60 Minuten vom Beginn der Elektrolyse an gerechnet.

Tabelle 6.

120 g Soda: Borax	Stromausbeute	30 g Borax: Soda	Stromausbeute
10 g/l	30,1 %	100 g/l	31,9 %
15	33,5	110	34,4
20	35,0	120	36,8
30	36,8	130	36,4
40	38,1	140	38,5

Die Badspannung betrug bei 100 g Soda 7,3 V, bei 140 g 6,9 V. Die Verminderung der Boraxkonzentration setzte hingegen die Spannung ein wenig herab; dies erklärt sich dadurch, daß sich Borax und Soda umsetzen zu Metaborat und Bicarbonat nach der Gleichung

$$Na_2B_4O_7 + 2\,Na_2CO_3 + H_2O = 4\,NaBO_2 + 2\,NaHCO_3.$$

5. Veränderung des Elektrolyten durch die Elektrolyse.

Wenn nach genügender Anreicherung an Persalz aus der übersättigten Lösung Natriumperborat auskristallisiert, so ändert sich die Zusammensetzung des Elektrolyten. Jedem Mol Perborat entspricht 1 Mol Metaborat, aus dem es entstanden ist. Um dem Elektrolyten die ursprüngliche Zusammensetzung wiederzugeben, müssen entsprechende Mengen Borax und Soda nachgegeben werden. Das genügt aber noch nicht, um den Elektrolyten vollkommen zu erneuern. Denn als einem Elektrolyten, aus dem 7,2 g Perborat auskristallisiert waren, die berechneten Mengen 2,75 g Borax und 1,53 g wasserfreier Soda zugesetzt wurden, ergab die Elektrolyse mit diesem aufgefrischten Elektrolyten eine erheblich schlechtere Stromausbeute. Die quantitative Analyse bestätigte unsere Annahme, daß das Bad an Kohlensäure ärmer geworden sei, teils durch anodische Entladung von CO_3-Ionen, teils durch Verflüchtigung aus der bikarbonathaltigen Flüssigkeit. Die Bestimmung der Kohlensäure im Elektrolyten vor und nach der Elektrolyse ergab einen Unterschied von 0,31 g CO_2 im Liter. Um diesen im Verhältnis zum gesamten Carbonatgehalt der Lösung winzigen Unterschied zu ermitteln, müssen alle Fehlerquellen der Analyse berücksichtigt, die benutzten Pipetten geeicht und nicht zum wenigsten die Konzentrationsänderung in Rechnung gesetzt werden, welche das Bad durch die Wasserzersetzung während der Elektrolyse erleidet.

Um dies Ergebnis nachzuprüfen, fingen wir die bei der Elektrolyse entweichenden Gase auf und bestimmten ihren Kohlensäuregehalt. Für diese, wie die späteren Gasanalysen bedienten wir uns des in Fig. 2 dargestellten Gefäßes. Es

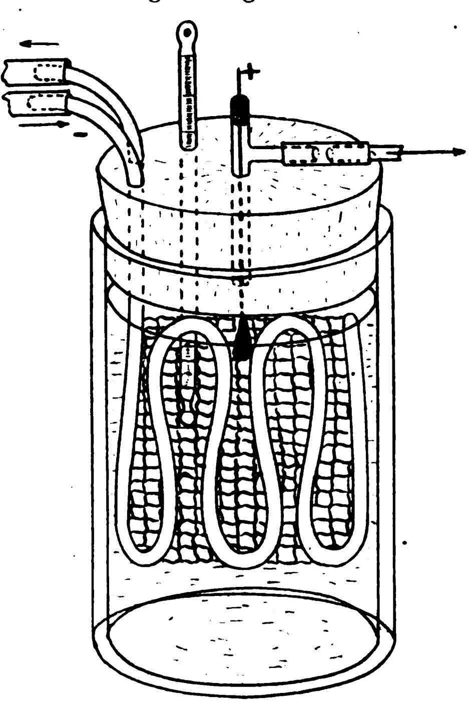


Fig. 2.

ist ein rundes Glas von 10 cm Durchmesser, das mit einem Gummistopfen gasdicht geschlossen ist. Durch Bohrungen im Stopfen gehen die beiden Enden des als Kathode dienenden wasser-

durchströmten Zinnrohres, ein Thermometer und ein gläsernes U-Rohr, in dessen senkrechten Arm die Anode eingekittet ist, während aus dem wagerechten Arm das durch die Elektrolyse entwickelte Sauerstoff-Wasserstoff-Gemisch austritt. Das Gas wurde zunächst durch ein vorgelegtes, mit Watte beschicktes Rohr von mitgerissenen Tröpfchen befreit, dann durch ein Chlorcalciumrohr getrocknet und schließlich durch zwei hintereinander geschaltete Kaliapparate geleitet. Natürlich wurden die Kaliapparate erst eingeschaltet, nachdem alle Luft aus dem Gefäß durch die Elektrolysengase verdrängt war.

Während einer halbstündigen Elektrolyse mit 20 Ampere entwichen aus 700 cm³ Elektrolyt 0,1083 g CO_2. Auf 1 Liter und 1 Stunde umgerechnet ergibt dies 0,3094 g, während vorhin 0,31 g gefunden waren.

Dieser Verlust muß bei der Auffrischung des Elektrolyten ersetzt werden, was am besten in der Weise geschieht, daß man die berechnete Menge Bicarbonat und entsprechend weniger Carbonat zugibt. Zu einem Elektrolyten, aus dem 7,2 g Natriumperborat auskristallisiert sind, müssen außer 2,75 g Borax 0,8 g Natriumcarbonat und 1,2 g Natriumbicarbonat zugesetzt werden, um ihm die ursprüngliche Zusammensetzung wiederzugeben.

Als auf diese Weise verfahren wurde, wies nach einstündiger Elektrolyse (bei 20 A und 14°) der Elektrolyt einen Gehalt an aktivem Sauerstoff von 2,2 g im Liter auf, während ohne Ersatz des Kohlensäureverlustes nur 2,0 g erreicht wurden. Dieser Unterschied fällt für die Gewinnung von festem Perborat doppelt ins Gewicht, weil ja nur der Überschuß über die der Sättigung entsprechende Menge aus der übersättigten Lösung auskristallisiert. 2,0 g aktiver Sauerstoff entsprechen 19,3 g Perborat, 2,2 g aber 21,2 g. Nehmen wir nun an, daß 10 g Perborat im Liter Mutterlauge verbleiben so scheiden sich im ersten Falle aus 1 cm³ 9,3 kg, im zweiten Falle 11,2 kg aus, was natürlich für die Ausnutzung der Apparatur einen wesentlichen Vorteil bedeutet.

Daß ein kleiner Unterschied im Kohlensäuregehalt des Elektrolyten die Stromausbeute erheblich verändert, beruht auf dem außerordentlichen Einfluß, den die Hydroxylionenkonzentration auf die Persalzbildung besitzt. Im Anschluß an die Messungen des Anodenpotentials werden wir hierauf ausführlich zu sprechen kommen.

6. Feststellung der kathodischen Reduktion.

In dem gleichen Apparate (Fig. 2) stellten wir auf die von Oettel angegebene Weise fest, ein wie großer Anteil des Stromes durch Reduktion an der Kathode das anodisch gebildete Persalz wieder zerstört und inwieweit diese schädliche Wirkung durch den Zusatz von Chromat und Türkischrotöl oder andere geeignet scheinende Zusätze beseitigt wird.

Bekanntlich werden nach Oettel gleichzeitig die aus der Zersetzungszelle entweichenden Gase und die aus einem in denselben Stromkreis eingeschalteten Coulometer entwickelten Knallgasmengen aufgefangen und auf ihren Gehalt an Sauerstoff und Wasserstoff verglichen. Ein Weniger an Sauerstoff aus der Zelle bedeutet anodische Oxydation, ein Weniger an Wasserstoff kathodische Reduktion.

Es wurden Versuche ohne jeden Zusatz, mit wechselnden Mengen Chromat und Türkischrotöl, mit Aluminat, Gelatine, Eiweiß und Saponin durchgeführt. Die Stromstärke betrug 15 A, die Temperatur wurde auf 16° gehalten. Weil die günstige Wirkung des Chromats darauf zurückgeführt wird daß sich eine Chromhydroxydhaut auf der Kathode ausbildet, so ist von vornherein zu erwarten, daß die Vorgeschichte der Kathode wichtig ist und daß für einwandfreie Vergleiche die Kathode vor jedem neuen Versuche erst von einer noch vorhandenen Schutzhaut befreit werden muß. Wir ätzten sie zu diesem Zwecke mit Salzsäure ab.

Von den zahlreichen Elektrolysen, die wir unter gleichzeitiger Gasanalyse durchführten, seien in Tabelle 7 nur einige besonders kennzeichnende zusammengestellt. Beginnend 8 Minuten nach Stromschluß wurden alle Viertelstunden Gasanalysen gemacht, deren Ergebnisse in Prozenten der gleichzeitig im Coulometer entwickelten Wasserstoffmenge angegeben sind. Diese Zahlen bedeuten gleichzeitig den zur kathodischen Reduktion vorbrauchten Teil des Stromes.

Tabelle 7.

Zusatz	Min. nach Stromschluß 8	23	38	53	68
Nichts	5,4	9,1	12,0	19,8	21,4%
Chromat 0,05 g/l	5,7	3,4	5,7	6,2	5,2
Chromat und Türkischrotöl (1 Tropfen auf 1 l) . .	4,7	8,8	3,5	1,7	1,4
Chromat und Türkischrotöl (1/4 Tropfen auf 1 l) . .	6,4	3,7	4,4	7,4	7,2
Chromat u. Eiweiß (5 mg/l)	5,9	6,3	7,8	9,0	4,4

Die Tabelle zeigt, wie stark besonders gegen Ende der Elektrolyse, wo die Flüssigkeit an aktivem Sauerstoff angereichert ist, die kathodische Reduktion die Ausbeute an Persalz verringert, wenn man nicht durch geeignete Zusätze diesen Schaden möglichst verhütet. Die günstige Wirkung des Türkischrotöls beruht vermutlich darauf, daß es die Chromhydroxydhaut verfestigt; denn mit Türkischrotöl allein erhielten wir keine Reduktionsverminderung. Ein Tropfen dieses Öles, welches durch unvollständige Sulfurierung von Ricinusöl gewonnen und in der Textilindustrie viel verwendet wird, scheint gerade die richtige Menge zu sein; schon bei 1/2 Tropfen auf den Liter war die Reduktion beträchtlich größer und bei 1/4 Tropfen, wie die Tabelle zeigt, bedeutend größer. Ein Mehr verbietet sich schon dadurch,

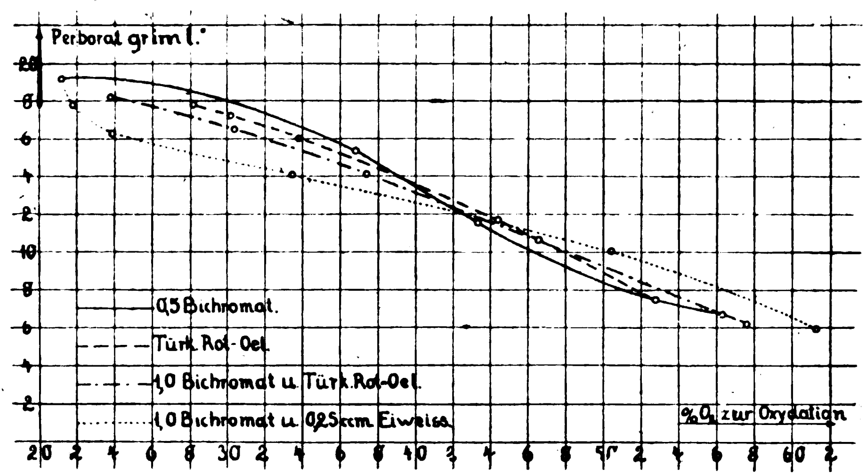
daß schon 2 Tropfen die Flüssigkeit zum Überschäumen bringen. Eine Erhöhung des Chromatzusatzes ist zwecklos; bereits 0,05 g/l genügen,

Möglicherweise konnte eine Haut aus Aluminiumhydroxyd ebenfalls die Reduktion hindern. Wir setzten deshalb bei einem Versuche statt Chromat Natriumaluminat zu; es entstand aber sofort eine weißliche Trübung und der Erfolg war null.

Gelatine anstatt Türkischrotöl hatte geringen Erfolg, Saponin wirkte besser, aber lange nicht so gut wie Türkischrotöl. Stärke hatte gar keinen Einfluß; dagegen führte eine winzige Menge des sehr stark schaumbildenden Eiweiß zu guten Ergebnissen, wie die Tabelle zeigt.

7. Feststellung der anodischen Oxydation.

Der Vergleich der aus der Zersetzungszelle entweichenden Sauerstoffmenge mit der durch den gleichen Strom im Knallgascoulometer entwickelten Sauerstoffmenge ergibt durch den Unterschied den Anteil des Stromes, der nicht zur Sauerstoffentwickelung vergeudet wird, sondern durch Persalzbildung nutzbare Arbeit leistet. Er beträgt zu Anfang der Elektrolyse gegen 70% und nimmt mit steigender Persalzkonzentration rasch ab. Bei 2 g/l aktivem Sauerstoff beträgt er nur noch etwa 20% der theoretisches Menge. Zusatz von Chromat und Türkischrotöl und anderen die kathodische Reduktion mindernden Mitteln beeinflussen die anodische Oxydation kaum. Fig. 3 stellt diese Verhältnisse gleich in Form von Kurven dar. Auf der wagerechten Achse ist die anodische Stromausbeute, auf der senkrechten Achse der Gehalt des Elektrolyten, auf g/l Natriumperborat berechnet, angegeben. 0,5 Bichromat bedeutet 0,5 cm^3 einer 10prozentigen Lösung, 0,25 cm^3 Eiweiß 0,25 cm^3 einer 1prozentigen Lösung. Die mit Eiweiß erhaltene Kurve verläuft eigenartig; vielleicht hat sich im Verlauf der Elektrolyse ein Eiweißbeschlag auf der Anode gebildet, der die Oxydation schädigte; vielleicht hat er sich am Schluß wieder abgelöst.



Kurventafel 3. Einfluß der Perborat-Konzentration auf die Oxydation.

Erhöhung der Stromdichte beeinflußt an sich die anodische Oxydation günstig, aber nur wenn damit nicht eine erhebliche Temperaturerhöhung verbunden ist, welche schadet. Tabelle 8 läßt diese beiden Einflüsse erkennen.

Tabelle 8.

Stromstärke	Temp.	% O_2 zur Oxydation verbraucht nach 8	23	38	53 Minuten
10,0	15,0°	56,0	48,4	43,3	35,7%
15,0	16,5°	60,0	56,5	49,5	35,5%
20,0	17,0°	55,8	46,1	38,6	31,2%
20,0	18,0°	45,1	36,3	28,7	25,0%

Der aus der Zelle entweichende Sauerstoff entstammt zwei Quellen, erstens der anodischen Entladung von Hydroxylionen nach der Gleichung

$$4\,OH' + 4\,(+) = 4\,OH = 2\,H_2O + O_2$$

und zweitens dem Zerfall von Persalz

$$2\,NaBO_3 = 2\,NaBO_2 + O_2$$

Die Geschwindigkeit des Zerfalles ist unterhalb etwa 16° auch bei der erreichten höchsten Perboratkonzentration gering; aber an der Oberfläche der Anode ist die Temperatur sicherlich höher als die mittlere Badtemperatur, und zwar um so höher, je stärker die Anode mit Strom belastet ist. Der letzte der in Tabelle 8 zusammengestellten Versuche zeigt recht deutlich, wie stark die Stromausbeute mit steigender Temperatur abnimmt. Hierzu mag der „katalytische" Einfluß des Platins wesentlich beitragen. Der nächste Abschnitt wird dafür einen Beleg bringen.

8. Schädlicher Einfluß von Platin und Eisen.

Um zu prüfen, wie ein Gehalt des Elektrolyten an Platin die Persalzbildung beeinflußt, setzten wir dem Bade 0,1 g Platin in Form von Platinchlorwasserstoffsäure zu und elektrolysierten mit 15 A bei 16,0°. Die Titrationen und Gasanalysen ergaben folgendes (Tabelle 9).

Tabelle 9 (Platin im Elektrolyten).

	Minuten 8	23	38	53	68
Akt. Sauerstoff g/l	0,66	1,01	1,35	1,51	1,61
Reduktion . . . %	7,3	8,9	15,5	10,8	14,6
Oxydation . . . %	54,8	48,8	27,3	21,1	12,8

Platin im Bade vermindert die Oxydation, indem es die Selbstzersetzung des gebildeten Persalzes beschleunigt. Ein platinhaltiger Elektro-

lyt gast nach Schluß der Elektrolyse stark, und dementsprechend geht sein Titer beim Stehen rasch zurück. Tabelle 9 zeigt, daß durch das Platin auch die kathodische Reaktion vergrößert wird.

Recht schädlich kann auch ein Eisengehalt des Elektrolyten sein, der z. B. durch unreine Soda verschuldet wird. Mit einer calcinierten Soda, die 0,15% Eisen enthielt, bekamen wir folgenden Verlauf der Elektrolyse (Tabelle 10).

Tabelle 10 (Eisen im Elektrolyten).

	Minuten 8	23	38	53	68
Akt. Sauerstoff g/l	0,56	0,97	1,29	1,47	1,55
Reduktion . . . %	6,4	10,2	13,1	13,7	12,4
Oxydation . . . %	54,7	36,9	26,3	23,8	23,5

Auch hier ist die kathodische Reduktion vermehrt. Bei einem zweiten Versuch ging nach 3/4 Stunden plötzlich die Reduktion auf 5% zurück; gleichzeitig färbte sich die gewöhnlich silbergraue Zinnkathode dunkel. Dieser dunkle Beschlag erwies sich als Eisen. Die Elektrolyse hatte diesen Schädling beseitigt, indem sie ihn auf der Kathode niederschlug.

Ein eisenhaltiger Elektrolyt verliert beim Stehen rasch seinen Gehalt an aktivem Sauerstoff unter lebhafter Gasentwickelung.

Um den schädlichen Einfluß des Eisens zu beseitigen, wird nach dem Schweizer Patent 56843 dem Bade Natriumcyanid zugesetzt, und zwar je nach dem Eisengehalt 0,5 bis 4 g auf den Liter. Um die Wirkung dieses Zusatzes zu prüfen, setzten wir unserem eisenhaltigen Elektrolyten 3 g Natriumcyanid zu. Tabelle 11 zeigt den Einfluß auf die Reduktion und die Oxydation. Die Stromstärke betrug wieder 15 A, die Badtemperatur 16°.

Tabelle 11
(Natriumcyanid zum eisenhaltigen Bade).

	Minuten 8	23	38	53	68
Reduktion . . . %	8,0	14,0	16,2	17,3	14,9
Oxydation . . . %	60,3	50,8	41,8	34,1	30,8

Trotz des Cyanidzusatzes ist die Reduktion hoch, aber die Oxydation ist bedeutend gebessert. Beim Stehen gast der Elektrolyt stark. Möglicherweise wird durch das Cyanid das Anodenpotential heraufgesetzt und dadurch die Oxydation vergrößert.

9. Messungen von Anodenpotentialen.

Das Potential, welches eine arbeitende Elektrode gegen eine Normalelektrode aufweist, gibt oft wertvolle Anhalte um die elektrochemischen Vorgänge an der Elektrode aufzuklären. Knicke in der Stromstärke-Potentialkurve verraten den Eintritt eines neuen potentialbestimmenden Vorganges. Leider sind meist diese Knicke nicht scharf ausgeprägt und ihre Deutung ist zumal bei Elektrolytgemischen eine schwierige Aufgabe.

Wir benutzten für unsere Messungen des Anodenpotentials als Kathode wieder Zinnrohr, stellten ihm aber als Anode ein kleines blankes Platinblech von 3 × 2 cm Größe gegenüber und legten auf seiner Rückseite den zur 1/10 n. Kalomelelektrode führenden Heber an. Die Stromstärke wurde stufenweise bis auf 600 mA gesteigert, was für die Anodenfläche von 6 cm² einer Stromdichte bis 10 A auf den dm² entspricht. Eine Minute nach jeder Steigerung wurde die Spannung nach dem üblichen Kompensationsverfahren gemessen. Während der Messungsreihen wurde das Bad dauernd kräftig gerührt.

Mit folgenden Elektrolyten wurden Anodenspannungen gemessen:

1. Soda-Boraxgemisch (120 g Na_2CO_3 + 30 g $Na_2B_4O_7 \cdot 10\, O_2O$ im Liter),
2. Natriumhydroxyd (45,6 g NaOH im Liter),
3. Sodalösung (120 g Na_2CO_3 im Liter),
4. Natriumbikarbonatlösung (80 g $NaHCO_3$ im Liter),
5. Soda-Bicarbonatgemisch (111,6 g Na_2CO_3 + 13,2 g $NaHCO_3$ im Liter),
6. Boraxlösung (30 g $Na_2B_4O_7 \cdot 10\, H_2O$ im Liter).

Das Soda-Boraxgemisch hatte die Zusammensetzung, die wir für die elektrolytische Perboratgewinnung am geeignetsten gefunden haben. Die Natronlauge war etwa 1,25 normal. Die Natriumbicarbonatlösung war fast gesättigt. Das Soda-Bicarbonat-Gemisch enthielt so viel Carbonat und Bicarbonat wie das unter 1. angeführte Borax-Soda-Gemisch, vorausgesetzt, daß sich Borax und Soda vollständig zu Natriummetaborat und Bicarbonat umsetzen gemäß der Gleichung

$$Na_2B_4O_7 + 2\, Na_2CO_3 + H_2O = 4\, NaBO_2 + 2\, NaHCO_3.$$

Nachdem die höchste Stromstärke erreicht war, wurde wieder abwärts und dann noch einmal aufwärts gegangen[6]).

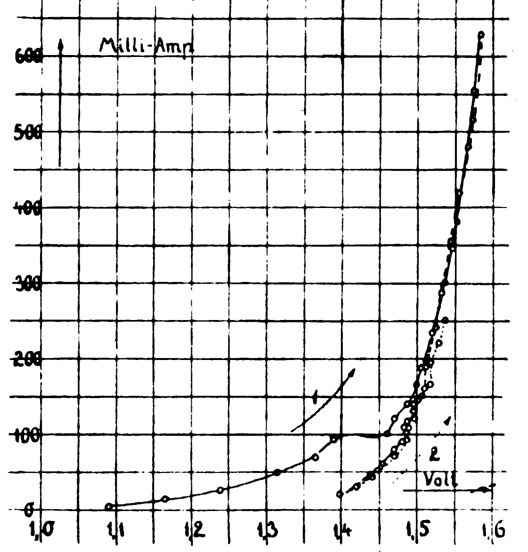
Die folgenden Kurventafeln Fig. 4—9 geben erstens die ganzen Stromspannungskurven und außerdem deren unteren Teil bis 90 mV aufwärts mit 10fach vergrößertem Höhenmaßstab.

Die Betrachtung der Kurven ergibt folgendes: Sie zeigen an verschiedenen Stellen ein starkes Ansteigen. Um die Lage der entsprechenden Knicke zu ermitteln, müssen wir, wie üblich, extrapolieren, indem wir die annähernd geradlinigen Äste der Kurve verlängern und die Abszisse ihres Schnittpunktes ablesen.

Die zuerst mit ansteigender Stromstärke erhaltene Kurve liegt fast immer weiter nach links als der mit absteigendem Strome erhaltene Kurvenzug, mit welchem der dritte wieder ansteigende Zug im wesentlichen zusammenfällt. Die Anode muß sich erst „einarbeiten".

Von den verschiedenen Knickpunkten, die wir

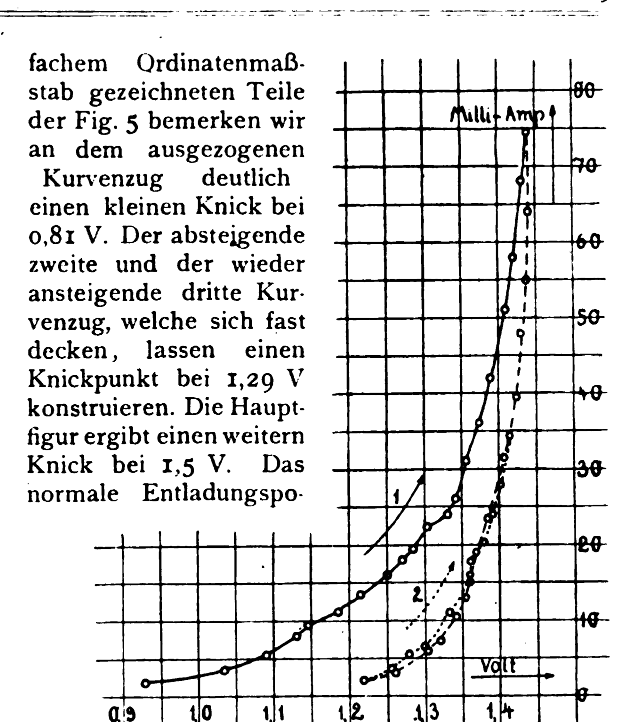
durch Extrapolation aus den Kurven (Fig. 4—9) ableiten konnten, dürften die oberhalb 1,6 V gelegenen der Entwickelung von Ozon entsprechen. In Boraxlösung (Fig. 9) ist das höchste Anodenpotential 1,75 V; bei geringer Verminderung des Stromes geht es schnell auf 1,64 V und sehr langsam weiter auf 1,62 V zurück. In Natriumbicarbonatlösung (Fig. 7) trat schon, als beim Aufsteigen 1,67 V erreicht waren, Ozongeruch ein, während das Potential auf 1,65 V zurücksprang. In dieser Lösung ließ sich das Potential durch Steigern der Stromdichte bis auf 1,82 V hinaufzwingen; der



Kurventafel 4. Anodenpotential an glattem Platin in Soda-Borax-Gemisch gegen 0,1 n-Kalomelelektrode.

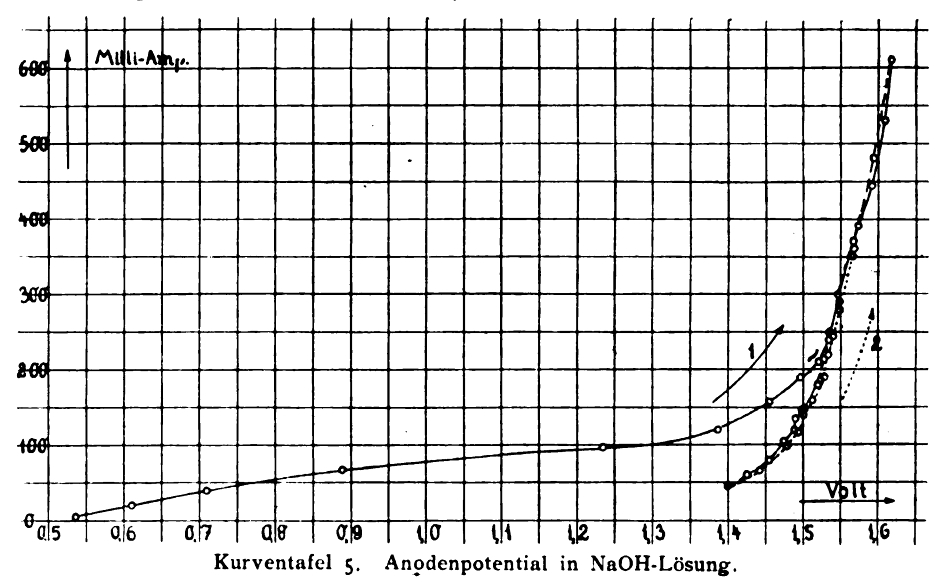
zweite (punktierte) und dritte (gestrichelte) Kurvenzug lassen den Knickpunkt bei rund 1,65 V gut erkennen, während aus dem oberen Teil des ersten (ausgezogenen) Kurvenzuges sich 1,75 V extrapolieren ließen. Die sanft gewölbte Kurve der Sodalösung (Fig. 6) läßt einen Knickpunkt bei ebenfalls 1,75 V vermuten. Die Soda-Boraxlösung (Fig. 4) und die Natriumhydroxydlösung (Fig. 5) gaben bei den angewandten Stromdichten solche hohen Anodenspannungen nicht. Ein Ozongeruch war hier nicht zu bemerken.

Bei der Natriumhydroxydlösung (Fig. 5) haben wir im wesentlichen eine einzige Art von Anionen, die Hydroxylionen. Im unteren, mit zehnfachem Ordinatenmaßstab gezeichneten Teile der Fig. 5 bemerken wir an dem ausgezogenen Kurvenzug deutlich einen kleinen Knick bei 0,81 V. Der absteigende zweite und der wieder ansteigende dritte Kurvenzug, welche sich fast decken, lassen einen Knickpunkt bei 1,29 V konstruieren. Die Hauptfigur ergibt einen weitern Knick bei 1,5 V. Das normale Entladungspotential der Hydroxylionen aus einer an ihnen normalen Lösung liegt, bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode, bei 0,87 V., also, umgerechnet auf unsere 0,1 n. Kalomelelektrode, bei 0,54 V. Wir haben also schon bei dem tiefsten der von uns beobachteten Knickpunkte eine bedeutende Überspannung, was nicht überrascht, weil wir ja eine Elektrode aus blankem Platin benutzen.



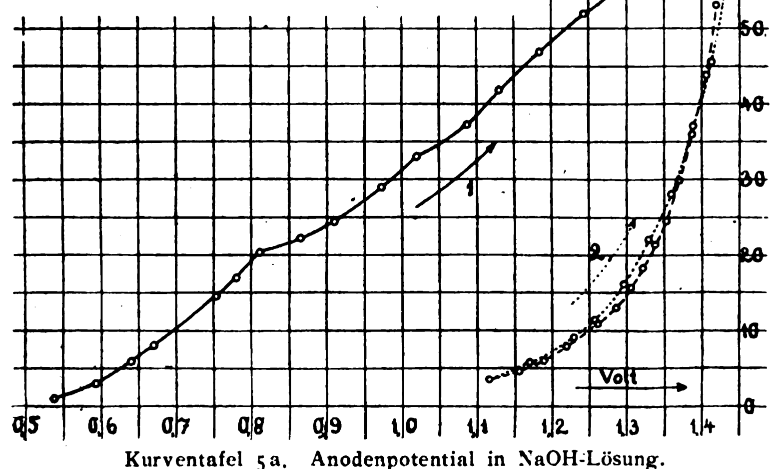
Kurventafel 4a. Anodenpotential im Soda-Borax-Gemisch.

Das Ansteigen des Anodenpotentials mit erhöhter Stromdichte hängt damit zusammen, daß die Konzentration der zu entladenden Anionen in der Flüssigkeitsschicht, welche der Anode anliegt, abnimmt, indem der Strom mehr Anionen ent-



Kurventafel 5. Anodenpotential in NaOH-Lösung.

lädt, als aus dem Bade herangeführt werden. Je geringer an sich die Konzentration dieser Anionen im Bade ist, um rascher und zu einem um so höheren Grenzwert wird das Potential ansteigen können. Wir wollen, um von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus unsere ganzen Kurvengruppen zu betrachten, annehmen, es würden an der Anode vornehmlich Hydroxylionen entladen, welche ja von allen Anionen weitaus am raschesten wandern.



Kurventafel 5a. Anodenpotential in NaOH-Lösung.

Die Soda-Bicarbonatlösung (Fig. 8), für welche nur der untere Teil der Stromspannungskurve bis 95 mV aufgenommen wurde, weist auf allen drei Kurvenzügen einen deutlichen Knick bei 1,40 V auf, der sich auch durch Extrapolation von 2 und 3 ergibt.

Bei der Boraxlösung endlich (Fig. 9) weisen die Kurvenzüge ein eigentümliches Schwanken auf, besonders der erste Zug, der sogar ein scharfes Zurückbiegen auf 1,49 V aufweist. Diese eigentümliche Spitze wird noch besonders zu besprechen sein. Aus dem unteren Kurvenzug 1 läßt sich unter anderem ein schwacher Knick bei 1,4 V entnehmen. Die Extrapolation von 2 und 3 (Fig. 9a) ergibt 1,42 V. Mit der gleichen Berechtigung kann man aber, indem man den Kurvenast von etwa 55 bis 80 mA bevorzugt, 1,47 V herauskonstruieren, das Potential, welches bei Fig. 4 sehr hervortritt, also für die Perboratbildung wichtig zu sein scheint.

Mit steigendem Anodenpotential wächst die oxydierende Kraft des Stromes. Die Potentiale zwischen den Grenzen 1,3 und 1,5 V, in denen die übrigen aus den Figuren abzulesenden Knickpunkte liegen, wollen wir als die „Persalz bildenden" Potentiale bezeichnen.

In der 1,25 n. Natriumhydroxydlösung (Fig. 5) liegt der betreffende Knickpunkt bei 1,5 V, also an der oberen Grenze des genannten Bereiches.

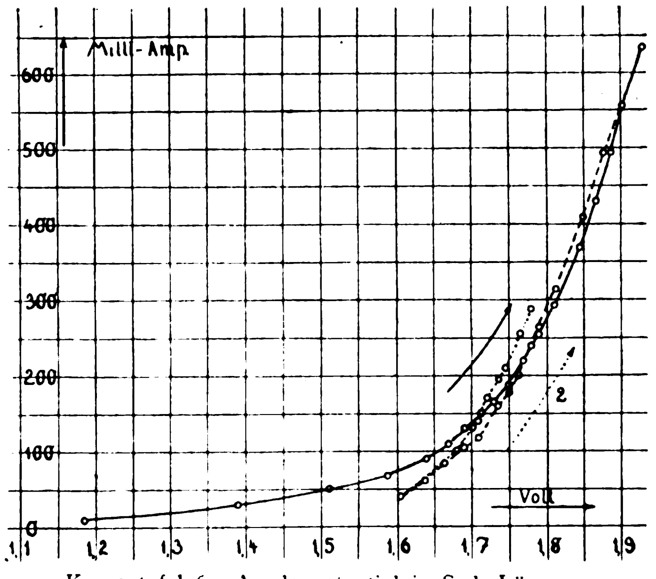
In unserem Soda-Boraxgemisch (Fig. 4) bemerken wir beim ersten aufsteigenden, in der Figur mit 1 bezeichneten Kurvenzug einen kleinen Knick bei 1,30 V (siehe Fig. 4a); durch Extrapolation finden wir bei allen drei Kurvenzügen der Fig. 4a den Knickpunkt 1,36 V. Dasselbe Knickpunktspotential 1,36 V ergibt sich aus dem Kurvenzug 1 der Hauptfigur 4, während die Kurvenzüge 2 und 3 einen recht gut festzulegenden Knick bei 1,47 V liefern.

In der Sodalösung (Fig. 6a) ergibt sich zunächst (bei der Kurve 1) ein Knickpunkt bei 1,2 V, der sich des weiteren (2 und 3) auf etwa 1,3 V erhöht.

In der Natriumbicarbonatlösung (Fig. 7), deren Potentialkurven viel steiler als die der Carbonatlösung aufsteigen (ihre Konzentration ist ja viel kleiner), bemerken wir bei 1 (Fig. 7a) einen schwachen Knick mit 1,46 V und finden aus 2 und 3 ebenfalls 1,46 V. In der Hauptkurve 1 (Fig. 7) erkennen wir denselben Knick.

10. Das Wesen der Perboratbildung.

Man könnte aus den obigen Potentialmessungen vielleicht die Vermutung ableiten, daß Ozon als Zwischenkörper bei der elektrolytischen Persalzbildung eine Rolle spiele. Dies erschien uns aber schon deshalb höchst unwahrscheinlich, weil Ozongeruch ein Zeichen dafür ist, daß bei der Elektrolyse kein Persalz entsteht. Um diese schädliche Wirkung des Ozons besonders festzustellen, hat der eine von uns im elektrochemischen Labo-

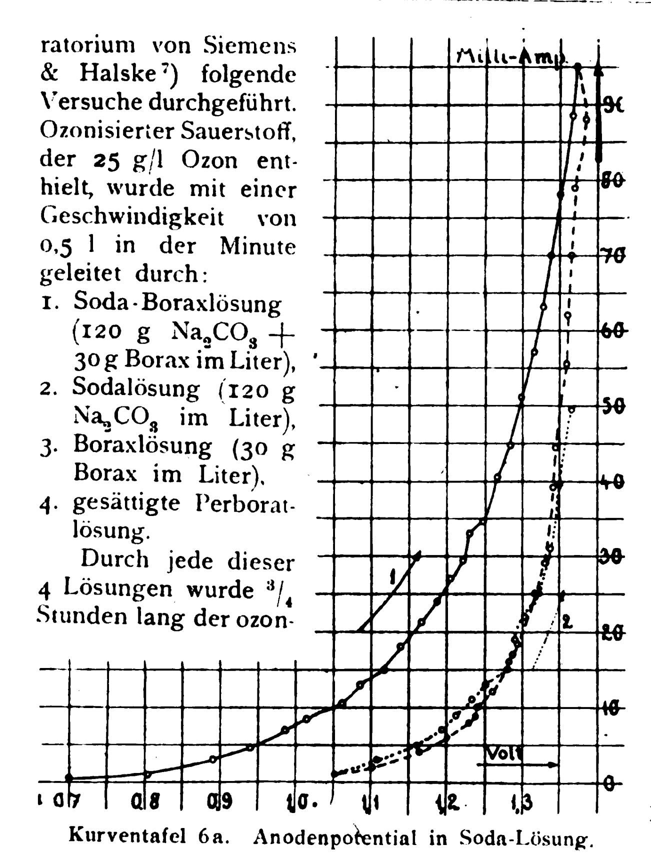


Kurventafel 6. Anodenpotential in Soda-Lösung.

ratorium von Siemens & Halske[7]) folgende Versuche durchgeführt. Ozonisierter Sauerstoff, der 25 g/l Ozon enthielt, wurde mit einer Geschwindigkeit von 0,5 l in der Minute geleitet durch:

1. Soda-Boraxlösung (120 g Na_2CO_3 + 30 g Borax im Liter),
2. Sodalösung (120 g Na_2CO_3 im Liter),
3. Boraxlösung (30 g Borax im Liter),
4. gesättigte Perboratlösung.

Durch jede dieser 4 Lösungen wurde $^3/_4$ Stunden lang der ozonhaltige Sauerstoff geleitet; nach jeder $^1/_4$ Stunde wurde eine Probe der Lösung entnommen und mit Permanganat geprüft. In keinem Falle war eine nachweisbare Menge Persalz gebildet worden. Die Perboratlösung hatte nach einer $^1/_4$ Stunde fast die Hälfte, nach $^3/_4$ Stunden fast $^3/_4$ ihres Gehaltes an aktiven Sauerstoff verloren.



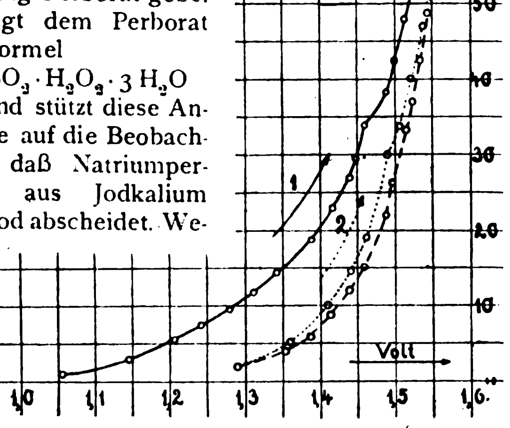
Kurventafel 6a. Anodenpotential in Soda-Lösung.

Ozon und Persalz vertragen sich also nicht miteinander. Es ist deshalb untunlich, Ozon als Zwischenkörper bei der elektrolytischen Persalzbildung anzunehmen.

F. Förster[8]) nimmt an, daß durch die Elektrolyse kein Perborat, sondern nur Percarbonat gebildet werde, welches durch Verseifung Wasserstoffperoxyd abspalte, das endlich durch Anlagerung Perborat gebe. Er legt dem Perborat die Formel

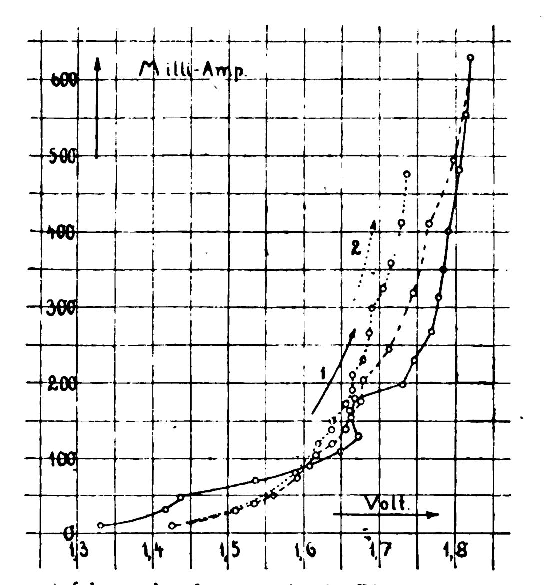
$NaBO_3 \cdot H_2O_2 \cdot 3\,H_2O$

bei und stützt diese Annahme auf die Beobachtung, daß Natriumperborat aus Jodkalium kein Jod abscheidet. Wesentliche Bedeutung legt er seinem Befunde bei, daß die Stromausbeute bei der Elektrolyse der Soda-Boraxlösung in der gleichen Weise abnimmt, wie bei einer durch Bicarbonat auf etwa gleiche Hydroxylionenkonzentration gebrachtem Sodalösung. Diese Annahme, daß Percarbonat der Zwischenkörper bei der Perboratbildung sei, erscheint uns nicht notwendig.

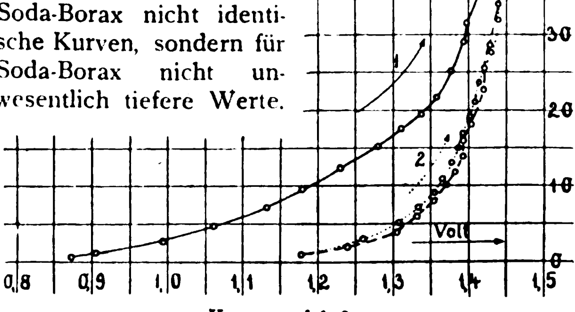


Kurventafel 7a. Anodenpotential in Bicarbonat-Lösung.

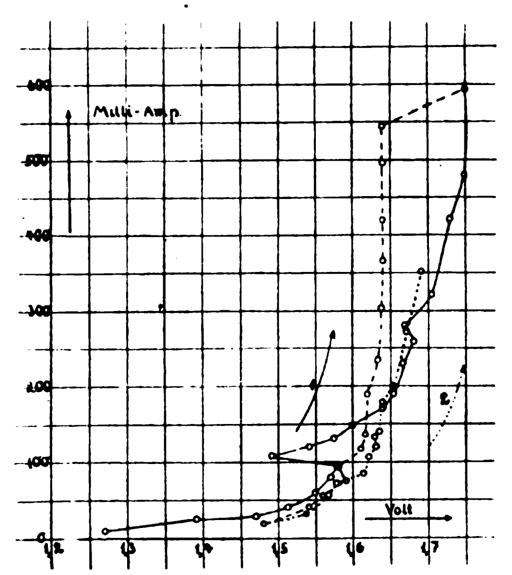
Die im vorigen Abschnitt mitgeteilten Potentialmessungen ergaben für Soda-Bicarbonat und für Soda-Borax nicht identische Kurven, sondern für Soda-Borax nicht unwesentlich tiefere Werte.



Kurventafel 7. Anodenpotential in Bicarbonat-Lösung.



Kurventafel 8. Anodenpotential im Soda-Bicarbonat-Gemisch.



Kurventafel 9. Anodenpotential in Borax-Lösung.

Dementsprechend fanden wir auch verschiedene Knickpunkte, dort 1,40 V, hier 1,36. Dagegen konnten wir aus der Kurve für Borax einen Knick bei 1,42 V entnehmen, aber mit derselben Berechtigung auch bei 1,47 V, einen Wert, den wir bei der Bicarbonatlösung (1,46 V) wiederfinden und der bei der Soda-Borax-Lösung unverkennbar ist. Die Natriumhydroxyd-Lösung weist einen naheliegenden Knick bei 1,5 V auf.

Alle diese Elektrolyte haben von Anionen einzig die Hydroxylionen gemeinsam. Wir nehmen an, daß in allen diesen Fällen der potentialbildende Vorgang in der Entladung von Hydroxylionen besteht, welche auf der Platinanode ein Platinperoxyd von sehr hoher Oxydationskraft, wohl PtO_3 nach Grube[9]), erzeugt. Mit Grube nehmen auch wir an, daß bei gegebener Stromdichte sich eine bestimmte Konzentration des Platintrioxyds in der Platinoberfläche und damit ein bestimmtes Anodenpotential

Kurventafel 9a. Anodenpotential in Borax-Lösung.

einstellt, indem von diesem sehr leicht zersetzlichen Stoffe in der Zeiteinheit ebensoviel wieder zerfällt wie gebildet wird. Dieses höhere Platinoxyd nehmen wir als Zwischensubstanz bei der Perboratbildung an. Der elektrochemische Vorgang im engeren Sinne wäre also die Bildung des höheren Platinoxydes, dem die chemische Bildung des Perborates folgt. Die Perboratbildung bei der Elektrolyse ist danach analog der rein chemischen Darstellung aus Natriumsuperoxyd und Metaborat.

Vorbedingung für die Fabrikation von Perborat aus Borax ist dessen Überführung in Metaborat durch die entsprechende Menge Natriumhydroxyd. Bei der elektrolytischen Herstellung des Perborates darf aber die Konzentration der Hydroxylionen im Elektrolyten nur klein sein, sonst wird die Ausbeute schlecht oder gar gleich Null. Deshalb konnte Polack[10]) durch Elektrolyse einer Lösung von Borax und Natriumhydroxyd trotz bester Kühlung im günstigsten Falle nur Spuren von Perborat erhalten. Eine Boraxlösung andererseits enthält so geringe Mengen von Metaborat, daß nach dem französischen Patent von Pouzenc, wie Polack nachwies, selbst in rasch strömenden Elektrolyten keine in Betracht kommende Perboratbildung stattfindet, Dazu kommt die schlechte Leitfähigkeit der Boraxlösung, welche schon bei mäßiger Stromdichte eine große Entwickelung Ohmscher Wärme verschuldet. Aus Fig. 9 läßt sich ein hübscher Beleg hierfür entnehmen. Die Spitze, welche die Kurve bei 1,49 V aufweist, deutet auf eine vorübergehende Perboratbildung hin[11]), die aus Mangel an Metaborat rasch wieder aufhört.

Der Zusatz von Soda zur Boraxlösung erfüllt den Zweck, Metaborat in genügender Konzentration zu bilden, ohne die Hydroxlionenkonzentration allzu stark zu erhöhen. Auch bei der Herstellung von Perborat mit Natriumsuperoxyd leitet man man Kohlensäure ein[12]), um das entstandene Natriumhydroxyd zu neutralisieren und dadurch die Ausbeute zu sichern.

Neben der Perboratbildung läuft in unserem Elektrolyten die Percarbonatbildung nebenher, bei der wir ebenfalls das Platintrioxyd als Vermittler annehmen. Dieses Percarbonat wird sich wohl in der von Förster vermuteten Weise zu Perborat umsetzen. Wenn Förster die unmittelbare anodische Bildung von Perborat deshalb für unmöglich erklärt, weil es eine Wasserstoffperoxyd-Additionsverbindung sei, so läßt sich einwenden, daß dem ursprünglich an der Anode gebildeten Perborat wohl die Konstitution eines echten Persalzes zukommen kann. Vielleicht wandelt es sich sehr schnell um nach der Gleichung

$$NaBO_3 + H_2O = NaBO_2 \cdot H_2O_2,$$

Weitere Forschungen werden nötig sein, um alle mit der elektrolytischen Herstellung von Persalzen zusammenhängenden Fragen einwandfrei zu beantworten. Was die technische Seite der



Sache anlangt, so ist die elektrolytische Fabrikation des Natriumperborats nach D.R.P. 297223 durchaus geglückt. Sie wird seit Jahren in großem Maße ausgeübt und liefert ein schön kristallisiertes, sehr reines, unbegrenzt haltbares Erzeugnis, das als Bleichmittel, besonders für die Wäsche, eine bedeutende Rolle spielt.

10. Zusammenfassung.

Natriumperborat wird elektrolytisch aus einer Soda-Boraxlösung gewonnen, die am besten im Liter 120 g wasserfreie Soda und 30 g Borax enthält. Ein wenig Chromat und ein Tropfen Türkischrotöl ist nützlich, indem dadurch die Reduktion an der Kathode bis auf einen geringen Betrag herabgesetzt wird. Um das nötige hohe Anodenpotential zu erhalten, muß eine Anode aus glattem Platin verwendet werden.

Die Stromdichte beträgt zweckmäßig 10 bis 20 A/dm^2. Mit steigender Temperatur nimmt die Ausbeute ab. Die Badtemperatur soll zwischen 14 und 16° liegen.

Das Bad verliert bei Elektrolyse Kohlensäure. Bei erneuter Elektrolyse gibt es wegen des größeren Gehaltes an Hydroxylionen eine schlechtere Stromausbeute, wenn jener Verlust nicht ersetzt wird.

Mit steigendem Gehalt an Persalz sinkt während der Elektrolyse die Ausbeute. Die Analyse des entwickelten Wasserstoff-Sauerstoff-Gemisches zeigt, daß dieser Rückgang vornehmlich durch die starke Abnahme der anodischen Oxydation verschuldet wird.

Sehr schädlich kann ein winziger Platingehalt des Bades sein. Auch die Verwendung eisenhaltiger Soda drückt die Ausbeute. Beide Verunreinigungen vermindern die anodische Oxydation und erhöhen die kathodische Reduktion. Zusatz von Cyanid beseitigte die nachteilige Wirkung des Eisens nur unvollkommen.

Die Aufnahme von Stromdichte-Anodenpotentialkurven ergaben unter anderem für die Soda-Boraxlösung einen Knick bei 1,47 V. Dieses Potential wird durch die Konzentration eines höheren Platinoxydes — nach Grube PtO_3 — bedingt, welches durch die Entladung der Hydroxylionen auf der Platinanode (in fester Lösung) gebildet wird. Vermutlich wirkt dies höhere Platinoxyd, das entsprechend seinem Potential sehr starke Oxydationskraft hat, als Zwischenstoff bei des Bildung des Natriumperborats.

Berlin-Charlottenburg, Laboratorium der Technischen Hochschule, Fasanenstr. 87.

(Eingelaufen: 4. Mai 1922.)

1) Z.El.Ch. **22**, 63 (1916). — 2) In Wirklichkeit wird der Elektrolyt wohl neben Perborat auch Percarbonat enthalten; in welchem Verhältnisse, darüber sollen neue Untersuchungen Aufschluß geben. Wenn die Konzentration an aktivem Sauerstoff hoch genug gestiegen ist, so scheidet sich aus der übersättigten Lösung nach einiger Zeit festes Natriumperborat in winzigen Kristallen aus. — 3) Die 1915 empfohlene Menge von 40 g Borax hat den Nachteil, daß beim Stehen der Lösung sich leicht Borax ausscheidet. — 4) Die einzelnen Abweichungen, welche sich in Tabelle 5 während der ersten 45 Minuten zeigen, werden wahrscheinlich durch Unregelmäßigkeiten in der kathodischen Reduktion verschuldet, auf die bei unseren Gasanalysen näher eingegangen werden soll. — 5) Unter Borax verstehen wir das kristallwasserhaltige Salz $Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O$. — 6) In den Kurventafeln ist die erste Kurve ausgezogen, die zweite punktiert und die dritte gestrichelt. — 7) Dem Vorsteher dieses Laboratoriums, Herrn Dr. Erlwein, und Herrn Dr. Becker sagen wir für die freundliche Unterstützung unseren herzlichsten Dank. — 8) F. Förster, Z.Ang. **34**, 354 (1921). — 9) Grube, Z.El.Ch. **24**, 237 (1918). — 10) Polack, Z.El.Ch. **21**, 253 (1915). — 11) Die Perboratbildung beeinflußt das Anodenpotential mittelbar, indem sie die Konzentration des Platintrioxyds beeinflußt. — 12) D.R.P. 193722 und 218569.

ÜBER DAS CHEMISCHE UND ELEKTROCHEMISCHE VERHALTEN DER BLEISAUREN SALZE.

Von *G. Grube*.

(Nach Versuchen von E. Fromm, G. Kröner, G. Motz und F. Pfunder.) (Aus dem Laboratorium für physikalische Chemie und Elektrochemie an der technischen Hochschule Stuttgart.)

I. Die Darstellung der Alkaliplumbate.

A. Einleitung.

Die Tatsache, daß das Bleidioxyd gegenüber starken Basen als Säure fungieren kann, wurde von Fremy[1]) entdeckt; er gewann das Kalium- und Natriumsalz der Bleisäure durch Schmelzen von Bleidioxyd mit einem Überschuß von Alkalihydroxyd und Auflösen der Schmelze in wenig Wasser. Aus der erhaltenen Lösung kristallisierte nach dem Einengen das Plumbat aus. Auf Grund der Analyse gab er dem Kaliumsalz die Formel $K_2PbO_3 \cdot 3\,H_2O$. O. Seidel[2]) hat die Versuche von Fremy wiederholt und die Formel für das Kaliumsalz bestätigt. Nach einer anderen Methode hat Hoehnel[3]) das Natriumsalz der Bleisäure darzustellen gesucht, indem er Bleioxyd mit Natriumsuperoxyd schmolz und die Schmelze mit Alkohol extrahierte; er erteilte dem Natriumsalz die Formel $Na_2PbO_3 \cdot 4\,H_2O$. Sehr eingehend haben sich Bellucci und Parravano[4]) mit den Salzen der Bleisäure beschäftigt, sie haben die Darstellungsmethode von Fremy etwas modifiziert und geben an, daß sich das kristallisierte Kaliumplumbat erhalten lasse, indem man 100 g Ätzkali mit 20 bis 30 g Wasser in einer Silberschale vorsichtig erhitzt und zu der dauernd geschüttelten Schmelze allmählich kleine Portionen von Bleidioxyd zusetzt. Nimmt die Schmelze kein Bleidioxyd mehr auf, so unterbricht man den Versuch, löst die Schmelze

in wenig Wasser und filtriert. Das Filtrat kristallisiert im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure, nachdem es mit Kaliumstannatkriställchen geimpft ist, und liefert eine reichliche Kristallisation von Kaliumplumbat der Formel $K_2PbO_3 \cdot 3\,H_2O$. Die Darstellung des Natriumsalzes in analysenreiner Form gelang Bellucci und Paravano nicht. Ganz neuerdings, als die hier mitzuteilenden Versuche schon zum Teil abgeschlossen waren, hat Zocher[5]) das Natriumplumbat dadurch gewonnen, daß er frisch dargestelltes Bleidioxyd — gealtertes Bleidioxyd verliert seine Reaktionsfähigkeit — in hochkonzentrierte, siedende Natronlauge eintrug. Doch erhielt er kein genügend analysenreines Produkt.

Die vorgenannten, bisher bekannten Methoden zur Darstellung der Alkaliplumbate eignen sich nicht zur Gewinnung größerer Mengen dieser Salze, und es ist auch einigermaßen schwierig, aus den Reaktionsprodukten die reinen Plumbate herauszuarbeiten. Da bei den nachfolgenden Versuchen die Alkalisalze und ihre Lösungen dauernd benötigt wurden, handelte es sich zunächst um die Auffindung einfacher präparativer Methoden, die direkt die reinen kristallisierten Plumbate lieferten. Hier führten zwei elektrochemische Verfahren zum Ziele. Das erste besteht darin, daß man eine Lösung von Bleioxyd in konzentrierter Alkalilauge der anodischen Oxydation an einer Platinelektrode unterwirft. Geht man hierbei von Kalilauge aus, so wird das in dieser als Kaliumplumbit gelöste Bleioxyd durch den Strom zu Plumbat oxydiert im Sinne der Gleichung

$$PbO_2'' + 2\,OH' + 2\,\oplus \rightarrow PbO_3'' + H_2O.$$

Dieser Vorgang ließ sich in den gesättigten Lösungen von Bleioxyd in konzentrierter Kalilauge oder Natronlauge mit befriedigender Stromausbeute durchführen. Die Alkaliplumbate, die in den konzentrierten Laugen schwerer löslich sind als die Plumbite, schieden sich schon während der Elektrolyse in Form eines feinen Regens von rein weißen Kristallen aus der Anodenlösung aus.

Der zweite, noch einfachere Weg bestand darin, daß man eine Anode aus reinem Blei in starker Lauge unter solchen Bedingungen anodisch auflöste, daß sie ausschließlich Plumbiionen lieferte. Dann wurde nach

$$Pb + 4\,\oplus \rightarrow Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$$
$$Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 6\,OH' \rightleftarrows PbO_3'' + 3\,H_2O$$

ebenfalls Plumbat gebildet, das sich wiederum aus der starken Lauge zum größten Teil in kleinen weißen Kristallen ausschied.

B. Die Gewinnung des Natriumplumbates durch anodische Auflösung von Blei in starker Natronlauge.

Von Elbs und Forssel[6]) wurde das anodische Verhalten des Bleis in Alkalilauge untersucht mit dem Ergebnis, daß es bei niederen Stromdichten quantitativ zweiwertig in Lösung geht, während bei höherer Stromdichte die Elektrode sich mit Bleidioxyd umkleidet und eine Bleiauflösung nicht mehr stattfindet, sondern der gesamte Strom zur anodischen Sauerstoffentwicklung verbraucht wird. Von einem Auftreten von Natriumplumbat erwähnen die genannten Forscher nichts.

1. Der Potentialverlauf der anodischen Auflösung von Blei in Natronlauge.

Ausgehend von der Erwägung, daß das an einer Bleianode bei höheren Stromdichten auftretende Bleidioxyd von starker Natronlauge rein chemisch zu Natriumplumbat aufgelöst werden müsse, wurde zunächst versucht, das Natriumplumbat durch anodische Auflösung von Blei in konzentrierter Lauge zu gewinnen. Um die Versuchsbedingungen festzustellen, unter denen anodisch in Lauge Bleidioxyd gebildet wird, wurden zunächst die anodischen Stromdichtepotentialkurven von Blei in Natronlauge wechselnder Konzentration aufgenommen. Die hierbei benützte Apparatur war folgende: Die Elektrolysierzelle, ein 300 cm^3 fassender Glastrog von rechteckigem Querschnitt, war durch eine Gummiplatte luftdicht abgeschlossen. Die Gummiplatte enthielt 7 Bohrungen, durch die gasdicht geführt waren ein Gasableitungsrohr, ein Thermometer, ein Glasrohr zur Entnahme von Proben des Elektrolyten, ein Glasrührer mit Quecksilberdichtung, die in ein Glasrohr eingekittete Stromzuführung der Bleianode, ein zylindrisches Tondiaphragma, das als Kathodenraum diente, und endlich der Heber, der zur Bezugselektrode führte. Die Anode, ein Blech aus chemisch reinem Blei (von Kahlbaum bezogen) von den Dimensionen 5·6 cm lag der einen Schmalwand des Glastroges dicht an, es wurde durch die capillar ausgezogene Mündung des Heberrohres der Bezugselektrode fest gegen die Glaswand gepreßt, so daß nur seine Vorderseite von Stromlinien getroffen wurde. Der mit dem Elektrolyten der Zelle gefüllte Heber tauchte mit seinem freien Ende in ein mit gesättigter Chlorkaliumlösung gefülltes Puffergefäß, das seinerseits durch einen zweiten, mit n-Chlorkaliumlösung gefüllten Heber mit der Normalkalomelektrode verbunden war.

Während der Elektrolyse wurde also die EMK der Kette

Blei/Natronlauge/gesätt. KCl-Lös./n-KCl, HgCl/Hg

gemessen. Die Messung wurde ausgeführt nach der Poggendorfschen Kompensationsmethode in der bekannten Ostwaldschen Anordnung, wobei als Nullinstrument, das Capillarelektrometer benutzt wurde. Aus der gemessenen EMK wurde der Wert des Potentials der Bleianode berechnet, indem das Potential der Normalelektrode bei Zimmertemperatur zu $\varepsilon_h = +0{,}286$ V angenommen wurde und eventuell auftretende Flüssigkeitsketten nicht berücksichtigt wurden. Die Elektrolysierzelle be-

fand sich in einem Wasserbad, dessen Temperatur auf $\pm 1^0$ konstant gehalten werden konnte. Während der Elektrolysen wurde die Anodenlösung lebhaft und mit konstanter Rührgeschwindigkeit mit Hilfe des Glasrührers bewegt. Der Kathodenraum war mit derselben Lösung gefüllt wie der Anodenraum, als Kathode wurde ein Platinblech benützt.

Mit der beschriebenen Anordnung wurden die anodischen Stromdichtepotentialkurven des Bleies in Natronlauge verschiedener Konzentration bei einer Temperatur von 20 ± 1^0 aufgenommen. Die Ergebnisse der Potentialmessungen finden sich in Tabelle 1.

Tabelle 1.

Anodische Stromdichte A/cm²	ε_h Werte des Potentials der Bleianode in V in				
	1 n-NaOH	3 n-NaOH	6 n-NaOH	9 n-NaOH	12 n-NaOH
0,0017	− 0,538	− 0,582	− 0,617	− 0,616	− 0,640
0,0033	0,538	0,574	0,610	0,607	0,629
0,0067	0,538	0,563	0,599	− 0,601	− 0,618
0,0100	0,538	0,561	0,594	+ 0,967	+ 1,094
0,0133	0,538	0,556	0,590	0,991	1,211
0,0167	0,530	0,545	0,590	0,997	1,234
0,0200	0,523	− 0,480	− 0,587	1,018	—
0,0233	− 0,505	+ 0,701	+ 1,147	—	1,262
0,0267	+ 0,695	0,742	1,171	1,046	—
0,0300	0,707	0,782	1,191	—	1,284
0,0333	1,021	0,917	1,203	1,086	—
0,0267	1,096	0,757	1,194	—	—
0,0233	—	0,720	1,185	—	1,281
0,0200	1,066	0,678	1,173	—	—
0,0167	—	0,637	—	—	1,269
0,0133	1,026	0,604	1,118	—	—
0,0100	—	0,578	—	—	1,246
0,0067	0,978	0,530	1,006	—	—
0,0033	—	0,477	—	—	—
0,0017	0,938	—	—	—	—

Die Messungsergebnisse der Tabelle I lehren folgendes: Polarisiert man eine Bleianode in Natronlauge anodisch mit steigenden Stromdichten, so geht das Blei bei niederen Stromdichten bei Potentialwerten zwischen $\varepsilon_h = - 0{,}5$ bis 0,6 V glatt in Lösung, während die Elektrode blank bleibt. Und zwar löst es sich, wie durch besondere Versuche festgestellt wurde, unter diesen Bedingungen zweiwertig. Hat die Stromdichte einen bestimmten, von der Alkalität der Lösung abhängigen Wert erreicht, so treten auf der bis dahin blanken Anode grauschwarze Flecken auf, die schnell größer werden. Hat sich die gesamte Elektrode mit einer dunklen, braun bis schwarzbraun gefärbten Schicht überzogen, so springt das Potential, das bis dahin stark negativ war, auf wesentlich edlere, um 1 bis 2 V positivere Werte, während gleichzeitig lebhafte Sauerstoffentwicklung eintritt, so daß es den Anschein hat, als ob nach kurzer Zeit die Anode vollkommen passiv geworden ist. Demgemäß setzt sich der mit steigender Stromdichte aufgenommene Teil der Stromdichtepotentialkurve aus zwei, durch ein längeres Grenzstromgebiet verbundenen Einzelkurven zusammen, deren eine, bei unedleren Potentialen verlaufende das Gebiet umgrenzt, in dem das Blei ausschließlich zweiwertig in Lösung geht. Bei den edleren Potentialwerten der zweiten Kurve ist die Elektrode mit einer Bleidioxydschicht bedeckt, während gleichzeitig lebhafte Sauerstoffentwicklung stattfindet. Geht man, nachdem man die Anode bis zur Bleidioxydbildung und Sauerstoffentwicklung polarisiert hat, mit der Stromdichte zurück, so ist der Potentialverlauf ein anderer als bei zunehmender Stromdichte, indem nunmehr die Bleidioxydschicht bestehen bleibt und auch bei niederen Stromdichten bei den edlen Potentialen der zweiten Stufe Sauerstoff entwickelt wird. Bemerkenswert ist auch die Tatsache, daß bei um so niedrigeren Stromdichten der Sprung des Potentials zu edleren Werten und damit die Sauerstoffentwicklung eintritt, je konzentrierter der Elektrolyt an Alkali ist.

Der Elektrolyt blieb bei allen Versuchen klar und farblos, nach der Elektrolyse wurden stets beim Ansäuern mit Salpetersäure reichliche Mengen von Bleidioxyd ausgeschieden, es war also Alkaliplumbat gebildet.

2. Versuche der Plumbatgewinnung durch Gleichstromelektrolyse mit Wechselstromüberlagerung.

Schon bei der Aufnahme der Stromdichtepotentialkurven war qualitativ festgestellt, daß die verwendete starke Natronlauge nach dem Versuch Alkaliplumbat enthielt; es lag nun die weitere Aufgabe vor, die präparative Gewinnung des Natriumplumbates näher zu untersuchen. Hier ergaben sich unerwartete Schwierigkeiten. Um die Stromausbeute der Plumbatbildung zu ermitteln, wurde in der gleichen Zelle, in der auch die vorstehenden Versuche ausgeführt waren, eine Bleianode bei starker Rührung der Anodenlösung mit so hohen Stromdichten anodisch polarisiert, daß die edlere Stufe des Potentials sich einstellte, und dann die Gasentwicklung eines gleichzeitig in den Stromkreis eingeschalteten Knallgaskoulometers mit den an der Bleianode entwickelten Sauerstoffmengen verglichen. Die Versuche wurden bei Zimmertemperatur in 9 n-NaOH ausgeführt, durch Kontrolle des Potentials wurde festgestellt, daß sich die Anode auf der edleren Potentialstufe befand; die Stromdichten wurden zwischen 0,017 bis 0,083 A/cm² variiert. Ferner wurde bei 50° in 9 n- und 12 n-NaOH bei Stromdichten bis zu 0,33 A/cm² gearbeitet. Bei allen diesen Versuchen zeigte sich, daß in den ersten 20 Minuten des Versuches 20 bis 30 % des Stromes zur anodischen Plumbatbildung verwendet wurden, daß dann aber die Anode praktisch vollkommen passiv geworden war und nur noch Sauerstoff entwickelt wurde. Schon unmittelbar nach Versuchsbeginn war die Anode mit Bleidioxyd bedeckt, doch wurde sie hierdurch nicht sofort vollkommen passiv, sondern sie blieb zunächst teilweise löslich, und lieferte

vierwertiges Blei in die Lösung. Erst nach einiger Zeit ging kein Blei mehr in Lösung, das Bleiblech verhielt sich dann wie eine unangreifbare Elektrode. Es war also das Bleidioxyd unter den Verhältnissen der mit ziemlich hoher Stromdichte betriebenen Elektrolyse in der konzentrierten Alkalilauge nicht löslich. Wurde hingegen der Strom unterbrochen, so wurde stets dann, wenn die benutzte Alkalilauge neunfach normal oder noch konzentrierter war, beobachtet, daß nunmehr bei fortgesetzter Rührung der Anodenlösung das Bleidioxyd leicht in Lösung ging und die blanke Oberfläche des metallischen Bleis wieder zum Vorschein kam. Es ist also das anodisch polarisierte Bleidioxyd in konzentrierter Alkalilauge schwerer löslich, als die nicht mit Strom behandelte Verbindung, und es lieg somit hier eine Passivierungserscheinung vor, bei der die Passivität durch anodische Polarisation hervorgerufen wird.

Die Bleidioxydelektrode verhält sich ähnlich wie eine Eisenelektrode in verdünnter Schwefelsäure, die ebenfalls bei anodischer Polarisation mit hoher Stromdichte passiv wird. Doch dürfte hier die Ursache eine andere sein als dort. Während man bei der Eisenelektrode die Passivität auf eine durch eine Sauerstoffbeladung verursachte stark verminderte Reaktionsfähigkeit zurückführt, ist bei der Bleidioxydelektrode eine solche Deutung nicht notwendig. Betrachten wir zunächst die Bildung des Natriumplumbates, so kommt diese dadurch zustande, daß die Bleianode Plumbiionen liefert, indem sie entweder direkt vierwertig in Lösung geht nach

$$Pb + 4 \oplus \rightarrow Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot},$$

oder indem zunächst primär Plumboionen gebildet werden nach

$$Pb + 2 \oplus \rightarrow Pb^{\cdot\cdot},$$

die dann sekundär elektrolytisch weiter oxydiert werden nach

$$Pb^{\cdot\cdot} + 2 \oplus \rightarrow Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}.$$

Die Plumbiionen sind neben der starken Lauge nicht beständig, sondern setzen sich mit dieser sofort um im Sinne des Gleichgewichtes

$$Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 6\,OH' \rightleftarrows PbO_3'' + 3\,H_2O$$

zu Plumbat. Ist durch die vorstehenden Vorgänge Alkaliplumbat entstanden, so sind für die Bildung des Bleidioxydes zwei prinzipiell verschiedene Möglichkeiten vorhanden. Einmal werden die PbO_3''-Ionen nach Maßgabe ihrer Konzentration und Wanderungsgeschwindigkeit sich neben den Hydroxylionen am Transport der negativen Ladungen zur Anode beteiligen und dort angekommen, entladen werden können, wobei nach

$$PbO_3'' + H_2O + 2 \oplus \rightarrow H_2PbO_3 + O \rightarrow PbO_2 + H_2O + O$$

die freie Bleisäure entsteht, die sofort in Bleidioxyd und Wasser zerfällt. Es erscheint jedoch recht fraglich, ob unter den Bedingungen der Elektrolyse eine anodische Entladung von Plumbationen stattfindet, ob nicht vielmehr die Sauerstoffentwicklung ausschließlich durch Entladung der in der stark alkalischen Lösung reichlich vorhandenen Hydroxylionen nach

$$2\,OH' + 2 \oplus \rightarrow H_2O + O$$

zustande kommt. Ist das letztere der Fall, so beruht die anodische Abscheidung des Bleidioxydes auf dem hydrolytischen Zerfall des Natriumplumbates nach

$$Na_2PbO_3 + 3\,H_2O \rightleftarrows 2\,NaOH + Pb(OH)_4 \rightleftarrows 2\,NaOH + PbO_2 + H_2O.$$

Dieser hydrolytische Zerfall tritt, wie aus der vorstehenden Reaktionsgleichung hervorgeht, um so weniger in die Erscheinung, je größer die Alkalikonzentration der Lösung ist. Die nähere Untersuchung der alkalischen Plumbatlösungen lehrt, daß Lösungen, die an Alkali dreifach normal und stärker sind, auch bei längerem Aufbewahren kein Bleidioxyd abscheiden. Dagegen tritt während der Elektrolyse an der Bleianode bei den für die Bildung von Plumbiionen notwendigen Stromdichten auch in 12 n-alkalischen Lösungen noch Hydrolyse auf. Diese Erscheinung ist darauf zurückzuführen, daß unter den Bedingungen der Elektrolyse sich an der Anode eine dünne Schicht des Elektrolyten ausbildet, in der die Alkalikonzentration wesentlich kleiner ist als im übrigen Elektrolyten. Die Bildung dieser Schicht beruht darauf, daß einerseits durch die Sauerstoffentwicklung nach

$$2\,OH' + 2 \oplus \rightarrow H_2O + O$$

Hydroxylionen verbraucht werden, andererseits Natriumionen unter der Wirkung des Spannungsgefälles in der Richtung auf die Kathode abwandern. Die hierdurch bewirkte Konzentrationsverminderung wird durch Diffusion des Alkalis aus den benachbarten konzentrierteren Schichten nur unvollkommen ausgeglichen und infolgedessen tritt auch in hochkonzentrierter Alkalilauge an der Anode Hydrolyse des Plumbates ein.

Man hat also die Ursache für die Hydrolyse des Plumbates und für die dadurch bewirkte Ausscheidung des Bleidioxydes auf der Anode in dem Umstand zu erblicken, daß durch die Elektrolyse die Lösung in unmittelbarer Nähe der Anode an Alkali stark verarmt. Ist hierdurch die Bleianode vollkommen mit Bleidioxyd umkleidet, so geht zunächst zwar immer noch etwas Blei in Lösung, da es sich offenbar um einen porösen Bleidioxydüberzug handelt. Der Anteil des Stromes jedoch, der für die Bleiauflösung verwendet wird, nimmt in dem Umfange ab, in dem die in der Bleidioxydschicht vorhandenen Poren durch neugebildetes Bleidioxyd verschlossen werden, und schließlich tritt vollkommene Passivität ein.

Es liegen hier ähnliche Verhältnisse vor wie bei der anodischen Auflösung des Eisens in starker Alkalilauge, die unter geeigneten Versuchsbedin-



gungen zu den Lösungen der eisensauren Salze führt. Dabei nimmt ebenfalls die Stromausbeute der anodischen Ferratbildung mit der Dauer der Elektrolyse schnell ab, was darauf beruht, daß die Eisenanode durch eine Deckschicht von höheren Eisenoxyden, die durch Hydrolyse des Ferrates entstanden ist, passiviert wird[7]). Es konnte seinerzeit[7]) gezeigt werden, daß dieser zeitliche Abfall der Stromausbeute dadurch verhindert werden kann, daß man die mit Gleichstrom polarisierte Anode gleichzeitig mit Wechselstrom behandelt.

Da nach den vorstehenden Erörterungen wegen des baldigen Eintrittes der Passivität der Anode eine Darstellung der Alkaliplumbate durch anodische Auflösung von Blei in starker Lauge bei Verwendung von Gleichstrom allein im Dauerbetrieb nicht möglich ist, so wurde auch hier eine Überlagerung mit Wechselstrom zu Hilfe genommen[18]). Die dabei benutzte Schaltung war dieselbe, wie sie bei den früheren Versuchen angewandt war[7]). Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

Temperatur °C	n-NaOH	Anodische Stromdichte		Mittlere Stromausbeute an Plumbat, bezogen auf den Gleichstrom
		des Gleichstromes A/cm²	des Wechselstromes A/cm²	
50	9,0	0,067	0,133	14%
50	9,0	0,067	0,200	50%
50	9,0	0,067	0,267	67%
40	10,0	0,133	0,333	60%
50	11,5	0,133	0,333	53%
50	12,0	0,133	0,267	50%
85	18,6	0,133	0,267	90%
105	20,9	0,133	0,267	98%

Wie aus Tabelle 2 hervorgeht, wurde der Einfluß der Temperatur, der Konzentration der Alkalilauge, sowie der anodischen Stromdichte des Gleichstromes und des Wechselstromes auf die Stromausbeute an Plumbat untersucht. Dabei ergab sich folgendes: Das Blei läßt sich bei höherer Temperatur in starker Lauge im Dauerbetrieb vierwertig anodisch auflösen, wenn die Konzentration der Natronlauge mindestens 9 n ist, wenn die anodische Gleichstromdichte hoch genug, 0,067 A/cm² und darüber, ist, und wenn gleichzeitig ein Wechselstrom überlagert wird, dessen Stärke mindestens die zweifache des Gleichstromes ist. An der Anode treten dabei folgende Erscheinungen auf: Verwendet man bei 50° 9 n-NaOH als Elektrolyten, so scheidet sich das Natriumplumbat als weißer leicht abblätternder Niederschlag auf der Anode ab, der sofort nach Unterbrechung des Stromes an den Stellen eine gelbrote Färbung annimmt, wo er mit der Bleianode in Berührung steht. Diese Färbung beruht darauf, daß das Blei nach Stromunterbrechung rein chemisch in der starken Lauge zweiwertig in Lösung geht und das entstandene Plumbit mit dem Plumbat unter Bildung von Mennige reagiert. Wählt man die Alkalikonzentration höher, also etwa 12 n, so geht unter den in der Tabelle angegebenen Bedingungen das Blei mit 50% Stromausbeute vierwertig in Lösung, das entstandene Natriumplumbat scheidet sich in Form eines weißen Kristallregens im Elektrolyten ab, während die Bleianode vollkommen blank bleibt. An diesen Erscheinungen ändert sich nichts, wenn man sehr hoch konzentrierte Natronlauge bei 80 bis 100° der Elektrolyse unterwirft, es steigt in diesem Falle die Stromausbeute der Plumbatbildung auf annähernd 100%.

Es liegt hier also eine sehr einfache Methode vor, um kristallisiertes Natriumplumbat durch anodische Auflösung von Blei in Alkalilauge darzustellen. Die Analyse der Kristalle bereitete deswegen einige Schwierigkeit, weil sie einerseits gegen die Kohlensäure der Luft sehr empfindlich sind und weil sie andererseits äußerst hartnäckig Alkali adsorbieren. Nach längeren Vorversuchen wurde die Analyse in folgender Weise durchgeführt. Nach der Elektrolyse ließ man die gebildeten Kristalle sich in dem Elektrolyten unter Ausschluß der Luft absetzen, heberte den größten Teil der klaren Lösung ab, überschichtete dann den Kristallbrei mit absolutem Alkohol und spülte Flüssigkeit und Kristalle in ein großes Wägeglas. Das Wägeglas wurde in einem Exsiccator über festem Ätzkali aufbewahrt und die Kristalle so lange mit wiederholt erneuertem absolutem Alkohol digeriert, bis derselbe nach längerem Stehen über den Kristallen nicht mehr alkalisch reagierte. Darauf wurde die Hauptmenge des Alkohols abgegossen und das Plumbat im Vakuumexsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die getrockneten Kristalle, die eine weiße Farbe mit einem schwachen Stich ins Gelbliche aufwiesen, wurden zur Analyse in Wasser suspendiert und erwärmt. Dabei wird das Plumbat hydrolytisch zerlegt in Natronlauge und Bleidioxyd, das eine tiefbraune kolloide Lösung bildet. Durch Zusatz von wenigen Tropfen Salpetersäure wurde das Bleidioxyd ausgeflockt, darauf abfiltriert und ausgewaschen. Das Filtrat war frei von zweiwertigem Blei und enthielt auch kein vierwertiges Blei, sofern darauf geachtet wurde, daß die Salpetersäurekonzentration der Lösung gering blieb. Der Niederschlag wurde in wasserstoffsuperoxydhaltiger Salpetersäure gelöst und in der Lösung das Blei elektroanalytisch als Bleidioxyd bestimmt. Nach dem Ausfällen des Bleis wurde in der Lösung das Natrium als Sulfat bestimmt.

Die Ergebnisse der analytischen Untersuchung der Produkte der verschiedenen Versuche sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Die in der Tabelle 3 an erster Stelle stehende Analyse des in 10 n-NaOH gewonnenen Salzes stimmt befriedigend mit der für $Na_2PbO_3 \cdot 3H_2O$ berechneten Zusammensetzung überein, womit be-

Tabelle 3.

Versuchsbedingungen		Zusammensetzung des Salzes	
Temp. °C	n-NaOH	% PbO_2	% Na_2O
40	10,0	67,0	17,4
50	11,5	65,4	18,2
50	12,0	64,5	18,5
berechnet für $Na_2PbO_3 \cdot 3H_2O$		67,33	17,46

wiesen ist, daß dieses Salz vorliegt. Die in stärkerer Lauge gewonnenen Salze sind, wie es scheint, nur sehr schwierig vollkommen von Alkali zu befreien, so daß in ihnen der Bleidioxydgehalt etwas zu niedrig, der Alkaligehalt etwas zu hoch gefunden wurde. Das dargestellte Salz ist jedenfalls wesentlich reiner, wie das von früheren Experimentatoren gewonnene; so gibt Hoehnel die Zusammensetzung 62,58% PbO_2 und 19,0% Na_2O an, während Zocher in seinem Salz 62,0% PbO_2 und 18,3% Na_2O gefunden hat.

3. Die Darstellung der Alkaliplumbate durch anodische Oxydation von Alkaliplumbitlösungen.

Aus dem vorstehenden Abschnitt geht hervor, daß das Natriumplumbat in reiner kristallisierter Form durch anodische Auflösung von Blei in starker Natronlauge gewonnen werden kann, wenn bei hoher Stromdichte des Gleichstromes die Bleianode mit einem Wechselstrom überlagert wird. Wennschon das beschriebene Verfahren sehr einfach ist, so dürfte die hierfür erforderliche elektrische Einrichtung in chemischen Laboratorien in der Regel nicht vorhanden sein. Es wurde deshalb noch ein zweites Verfahren ausgearbeitet, bei dem kein Wechselstrom benötigt wird, und das in der anodischen Oxydation von Alkaliplumbitlösungen an Platinelektroden besteht. Das anodische Verhalten von Alkaliplumbitlösungen an Platinanoden ist bereits früher von Elbs und Forssel[8]) näher untersucht. Da jedoch die genannten Forscher nur 1 n-alkalische Plumbitlösungen anwandten, war ihr Anodenprodukt stets festes Bleidioxyd, bzw. ein Gemenge von Bleidioxyd und Bleioxyd. Ihre Ergebnisse brauchen deshalb hier nicht näher erörtert zu werden. Bei den nachfolgenden Versuchen wurde stets die Alkalikonzentration so hoch gewählt, daß an der Platinanode eine Abscheidung von Bleidioxyd nicht eintrat, dasselbe vielmehr in Form von Plumbat in der stark alkalischen Lösung verblieb. Die Versuchsanordnung war dieselbe wie bei den Arbeiten des vorhergehenden Abschnittes, nur mit dem Unterschied, daß an Stelle der Bleianode eine solche aus glattem Platin von den Dimensionen 5·5 cm benutzt wurde. Auch wurde das Anodenpotential während der Elektrolyse nicht gemessen. Die als Elektrolyt dienende Alkaliplumbitlösung wurde dadurch gewonnen, daß Bleihydroxyd, das durch Fällen von Bleiacetatlösung mit Natronlauge erhalten war, abgenutscht, mit Wasser bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers ausgewaschen und dann in starker Alkalilauge gelöst wurde. Man konnte auf diese Weise leicht 0,1 bis 0,2 molare Lösungen von Alkaliplumbit in 8 bis 12 n-Alkalilauge herstellen. Dabei zeigte sich, daß, sofern ein Überschuß des weißen Bleihydroxydes zunächst in der Lauge gelöst wurde, nach einiger Zeit ein Teil desselben in Form von gelbgrün glänzenden Kristallen von wasserfreiem Bleioxyd auskristallisierte. Die Alkaliplumbitlösung wurde in den Anodenraum, konzentrierte Alkalilauge in den Kathodenraum der elektrolytischen Zelle gebracht, die Anodenlösung wurde während der Elektrolyse lebhaft gerührt. Nachdem durch orientierende Vorversuche festgestellt war, daß eine glatte anodische Oxydation des Plumbites zu Plumbat stattfindet, sofern der Alkaligehalt der Lösung über 7-n ist, wurde zunächst der Einfluß der anodischen Stromdichte auf die Stromausbeute näher untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Dort findet man für verschiedene anodische Stromdichten (D_A), die zu verschiedenen Zeiten der Elektrolyse — angegeben in Ah seit Beginn des Versuchs — gemessenen anodischen Stromausbeuten, die dadurch bestimmt wurden, daß die Sauerstoffentwicklung der Anode mit der Gasentwicklung eines in den Stromkreis eingeschalteten Knallgaskoulometers verglichen wurde.

Tabelle 4.
Anodenlösung: 0,116 Mol Kaliumplumbit in 1 l 7,9 n-KOH.
Temperatur: 18° C.

$D_A = 0{,}006$ A/cm²		$D_A = 0{,}012$ A/cm²		$D_A = 0{,}02$ A/cm²		$D_A = 0{,}03$ A/cm²	
Ah aufgewandt	anodische Stromausbeute %	Ah aufgewandt	anodische Stromausbeute %	Ah aufgewandt	anodische Stromausbeute %	Ah aufgewandt	anodische Stromausbeute %
0,08	86,5	0,15	85,2	0,13	65,2	0,13	60,0
0,15	83,2	0,30	65,8	0,25	54,6	0,38	40,7
0,23	81,2	0,45	48,9	0,50	37,0	0,63	24,8
0,30	80,8	0,60	32,7	0,75	22,4	1,00	9,7
0,38	53,0	0,75	18,5	1,00	12,0	1,38	3,0
0,45	37,6	0,90	8,7	1,25	5,5		
0,75	8,6	1,05	3,0	1,50	1,7		

Während der Elektrolyse wurde folgendes beobachtet: Bei $D_A = 0{,}006$ A/cm² scheidet sich sofort nach Beginn der Elektrolyse auf der Anode reichlich schwarzbraunes Bleidioxyd ab, das jedoch im Verlauf der Elektrolyse durch die gleichzeitige anodische Sauerstoffentwicklung von der Anode abfällt und rein chemisch von der starken Lauge zum Teil zu Plumbat gelöst wird. Die Analyse der Lösung nach der Elektrolyse ergab, daß 75% des primär an der Anode gebildeten Bleidioxydes in Plumbat übergegangen und 25% ungelöst im Elektrolyten zurückgeblieben waren. Auch bei $D_A = 0{,}012$ A/cm² trat noch Bleidioxyd an der Anode auf, jedoch in geringerem Umfange. Auch ging dasselbe bis auf geringe Spuren während

der Elektrolyse in Lösung, so daß praktisch als einziges Reaktionsprodukt eine klare farblose Plumbatlösung resultierte. Bei den höheren Stromdichten hingegen trat an der Anode keine Spur von Bleidioxyd mehr auf. Es setzte vielmehr sofort nach Beginn der Elektrolyse an der Anode starke Sauerstoffentwicklung ein, während die Elektrode sich mit einem schwachen Anflug eines gelblichen Niederschlages bedeckte, der jedoch bald wieder verschwand, so daß die Lösung während der Elektrolyse immer klar und die Anode blank blieb. Wir haben hier also die sehr merkwürdige Erscheinung, daß bei der anodischen Oxydation der Plumbitionen bei niederer Stromdichte intermediär Bleidioxyd auftritt, während dies bei höherer Stromdichte nicht der Fall ist. Da es uns zunächst auf die präparative Darstellung der Alkaliplumbate ankam, sind wir diesem Befund experimentell nicht weiter nachgegangen, doch sei folgendes bemerkt: Nach der üblichen Auffassung kann man sich die anodische Plumbatbildung nach der Gleichung

$$PbO_2'' + 2\,OH' + 2 \oplus \rightarrow PbO_3 + H_2O \quad . \quad . \quad (1)$$

verlaufend denken. Die Gleichung (1) setzt voraus, daß OH' leichter entladen wird als PbO_2'', so daß der durch Entladung der Hydroxylionen gebildete Sauerstoff sekundär das PbO_2'' zu PbO_3'' oxydiert. Dann könnte die anodische Bildung von Bleidioxyd nur so zustande kommen, daß zunächst gebildetes Plumbat an der Anode dadurch der Hydrolyse verfällt, daß in unmittelbarer Nähe der Anode infolge der Entladung der OH' der Elektrolyt wesentlich alkaliärmer ist als die übrige Lösung. Wäre diese Anschauung richtig, so müßte der hydrolytische Zerfall des Plumbates um so mehr in die Erscheinung treten, je höher die Stromdichte ist, da ja dann die Alkaliverarmung in nächster Nähe der Anode um so stärker ist. Die Versuche lehren jedoch, daß das Umgekehrte der Fall ist, indem nur bei niederer Stromdichte Bleidioxyd auftritt. Es kann also die Gleichung (1) den Anodenvorgang nicht erschöpfend darstellen, vielmehr liegt nahe, anzunehmen, daß an der Anode nicht nur OH', sondern auch PbO_2'' entladen wird nach

$$PbO_2'' + H_2O + 2 \oplus \rightarrow H_2PbO_2 + O \rightarrow H_2O$$
$$+ PbO + O \rightarrow H_2O + PbO_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Der Sauerstoff, der bei der Entladung der PbO_2'' auftritt, wird, wie wir später sehen werden, bei einem so hohen Anodenpotential entwickelt, daß er ohne Zweifel das bei der Entladung auftretende PbO leicht zu PbO_2 zu oxydieren vermag, so daß nur das letztere an der Anode beobachtet wird[9]). Der Umstand, daß nur bei niederen Stromdichten PbO_2 auftritt, deutet darauf hin, daß Vorgang (2) leichter verläuft, als Vorgang (1). Vorgang (1) wird jedoch mit wachsender Stromdichte einen immer größeren Bruchteil des Stromes für sich in Anspruch nehmen, so daß schließlich das nach (2) gebildete Bleidioxyd in so geringer Menge an der Anode auftritt, daß es rein chemisch immer sofort wieder von der starken Lauge gelöst und so der Sichtbarkeit entzogen wird.

In Tabelle 4 findet man für verschiedene Stromdichten die in den verschiedenen Stadien der Elektrolyse beobachteten Stromausbeuten, wobei die Elektrolyse immer so lange fortgesetzt wurde, bis nur noch Spuren von Plumbit in der Lösung vorhanden waren. Wie man sieht, nimmt mit steigender Stromdichte die anodische Stromausbeute ab. Es ist jedoch notwendig, trotzdem unter den angewandten Versuchsbedingungen mit einer Stromdichte von mindestens 0,02 A/cm² zu arbeiten, weil sonst die störende Abscheidung von Bleidioxyd eintritt.

Eine weitere Versuchsreihe wurde ausgeführt, um den Einfluß der Alkalikonzentration des Elektrolyten auf den Verlauf des Prozesses kennen zu lernen. Die Resultate sind in Tabelle 5 enthalten.

Tabelle 5.

$D_A = 0,012$ A/cm². Temperatur: 18° C.

0,124 Mol K_2PbO_2 in 10,4 n-KOH		0,144 Mol K_2PbO_2 in 12,1 n-KOH		0,092 Mol K_2PbO_2 in 13,6 n-KOH	
Stunden nach Beginn der Elektrolyse	anodische Stromausbeute %	Stunden nach Beginn der Elektrolyse	anodische Stromausbeute %	Stunden nach Beginn der Elektrolyse	anodische Stromausbeute %
0,5	66,0	0,5	57,9	0,5	38,9
1,0	59,6	1,0	55,4	1,0	29,6
1,5	52,0	1,5	43,8	1,5	25,8
2,0	37,9	4,25	25 0	2,0	22,4
2,5	33,9	4,75	20·1	2,5	19,6
3,0	26,8	5,25	19 4	4,25	11,0
3,5	23,3	5.75	18,3	4,75	9,2
Gesamt-Stromausbeute	42,6%		28,0%		16,7%

Die Versuche wurden jedesmal bis zur vollständigen Oxydation des Plumbites durchgeführt und die Gesamtstromausbeute mit Hilfe eines in den Stromkreis eingeschalteten Kupferkoulometers bestimmt. Wie man sieht, nimmt die Stromausbeute mit wachsender Alkalität des Elektrolyten stark ab. In den angewandten hochkonzentriert alkalischen Lösungen schied sich bald nach Beginn der Elektrolyse ein weißer fein kristalliner Niederschlag ab, dessen Menge im Verlauf der Elektrolyse reichlich zunahm. Es war dies, wie die nähere Untersuchung lehrte, das kristallisierte reine Kaliumplumbat.

Eine Lösung von Natriumplumbit in starker Natronlauge verhält sich vollkommen analog wie die Kaliumplumbitlösung. Benutzt man eine Lösung von 0,1 bis 0,2 Mol Na_2PbO_2 in 10 bis 13 n-Natronlauge als Elektrolyten, so findet die Oxydation zu Plumbat statt, und es scheiden sich reichliche Mengen des kristallisierten Natriumplumbates während der Elektrolyse ab.

Die analytische Untersuchung der bei der anodischen Oxydation der Plumbitlösungen erhaltenen

kristallisierten Alkaliplumbate nach der oben beschriebenen Methode ergab folgende Werte:

Natriumplumbat:

gefunden:	berechnet für $Na_2PbO_3 \cdot 3H_2O$
PbO_2: 67,36%; 67,44%; 67,11%	67,33%
Na_2O: 18,17%; 18,20%; 17,23%	17,46%

Kaliumplumbat:

gefunden:	berechnet für $K_2PbO_3 \cdot 3H_2O$
PbO_2: 60,87%	61,73%
K_2O: 25,59%	24,32%

Aus den Analysen geht hervor, daß die gewonnenen Salze die Alkaliplumbate mit 3 Molekülen Kristallwasser darstellen. Das Natriumplumbat ließ sich, wie die vorstehenden Zahlen zeigen, praktisch frei von anhaftendem Alkali erhalten, während das Kaliumplumbat trotz sorgfältigen Reinigens mit absolutem Alkohol noch mit etwa 1% Alkali verunreinigt war.

Die anodische Oxydation der Lösungen der Alkaliplumbite in starker Lauge bietet, wie man sieht, eine zweite einfache elektrochemische Methode, um die kristallisierten Alkaliplumbate in reiner Form zu gewinnen. Man hat zu diesem Zweck die Lösungen der Alkaliplumbite in 10 bis 13 n-alkalischer Lösung an einer glatten Platinelektrode mit einer anodischen Stromdichte von 0,02 bis 0,03 A/cm² der anodischen Oxydation zu unterwerfen, wobei die Plumbate direkt auskristallisieren.

Es sei noch bemerkt, daß Versuche, die Elektrolyse bei höherer Temperatur — angewandt wurden 50° C. — durchzuführen, deswegen schlechtere Resultate ergaben, weil hier eine Abscheidung von Bleidioxyd in einer metallisch glänzenden dichten blättrigen Form eintrat, welche sich nur unvollkommen im Elektrolyten auflöste.

II. Das Oxydationspotential PbO_3''/PbO_2'' in alkalischer Lösung.

Nachdem durch die geschilderten Versuche einfache Methoden zur Darstellung der Alkaliplumbate ausgearbeitet waren, lag die Möglichkeit vor, deren elektromotorisches Verhalten näher zu erforschen. Da über das Oxydationspotential der Alkaliplumbate bisher keine Messungen bekannt geworden sind, wurde dieses zunächst eingehend untersucht. Der Durchführung derartiger Messungen standen zunächst mancherlei Schwierigkeiten im Wege, einerseits deswegen, weil stark alkalische Lösungen von Alkaliplumbit und Alkaliplumbat beim Vermischen miteinander reagieren. Läßt man eine Mischung von Alkaliplumbat und Alkaliplumbit in starker Lauge einige Zeit stehen, so scheidet sich ein fein kristalliner roter Niederschlag aus, der, wie die Analyse lehrte, aus Mennige besteht. Der Niederschlag tritt in Lösungen, in denen Plumbat gegenüber Plumbit überwiegt, erst nach längerer Zeit und in kleiner Menge auf, in Lösungen hingegen, die mehr Plumbit als Plumbat enthalten, erscheint er schon nach wenigen Stunden, und seine Menge nimmt bei tagelangem Stehen der Lösung dauernd zu. Für die Messung der Oxydationspotentiale war der Niederschlag insofern störend, als durch sein Auftreten die Konzentration der Lösung dauernd etwas geändert wurde, derart, daß entsprechend der Formel Pb_3O_4 jeweils gleichzeitig mit einem Mol PbO_2 zwei Mol PbO der Lösung entzogen wurden. Eine Messung der Potentiale konnte trotzdem durchgeführt werden, nachdem die zweite Schwierigkeit, die unregelmäßige Einstellung der Potentiale an glatten Platinelektroden, durch Verwendung vorpolarisierter platinierter Platinelektroden behoben war. Nach längeren Vorversuchen wurden die Potentialmessungen folgendermaßen durchgeführt: Die zu messende Lösung, Plumbit-Plumbat in ca. 8 n-KOH, befand sich in einem mit Stopfen verschlossenen Fläschchen, dessen Temperatur auf $18 \pm 1°$ C gehalten wurde. In die Lösung tauchten zwei platinierte Platinbleche von je 1 cm² einseitiger Oberfläche, an denen kurz vor dem Versuch in Alkalilauge von der Konzentration der Versuchslösung Sauerstoff und Wasserstoff elektrolytisch entwickelt waren, so daß das eine zu Beginn des Versuchs ein unedles, das andere ein edles Potential zeigte. Die Messung wurde abgeschlossen, wenn beide Elektroden dasselbe Potential aufwiesen. Es wurde die EMK der Kette gemessen

$$Pt_{pt}/\text{Plumbit-Plumbatlösung}/KCl \text{ gesättigt}/n\text{-}KCl, HgCl/Hg.$$

Die Verbindung zwischen der Meßzelle und dem mit gesättigter Chlorkaliumlösung beschickten Puffergefäß wurde durch einen Heber hergestellt, der den Elektrolyten der Meßzelle enthielt, jene zwischen Puffergefäß und Normalelektrode durch einen mit n-KCl-Lösung gefüllten Heber. Aus der gemessenen EMK wurde der ε_h Wert des Potentials berechnet unter der Annahme, daß das Potential der Normalelektrode $\varepsilon_h = +0,286$ V beträgt und ohne Berücksichtigung eventuell auftretender Flüssigkeitsketten. Bei Verwendung der vorpolarisierten platinierten Platinbleche zeigten beide Elektroden nach 2 bis 3 Stunden dieselben Werte, die gut reproduzierbar waren. In der ersten Messungsreihe wurde bei konstanter Alkalikonzentration, 8,42 n-KOH, die Abhängigkeit der Potentiale einerseits von der Gesamtbleikonzentration, anderseits von dem Konzentrationsverhältnis Plumbit-Plumbat untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Die Meßresultate der Tabelle 6 lehren folgendes: Bei konstanter Alkalikonzentration des Elektrolyten sind für ein bestimmtes Konzentrationsverhältnis Plumbat: Plumbit die Potentiale dieselben, wenn die Gesamtbleikonzentration zwischen 0,01



Tabelle 6.
Elektrolyt: Plumbit-Plumbat in 8,42 n-KOH.
Temperatur: 18 ± 1° C.

Mol-Verhältnis PbO_3'' : PbO_2'' in der Lösung	Gesamt-Bleikonzentration 0,01 molar gemessen ε_{h_1} in V	0,025 molar gemessen ε_{h_2} in V	0,055 molar gemessen ε_{h_3} in V	0,055 molar berechnet $\varepsilon_0 = \varepsilon_{h_3} - 0{,}029 \log \frac{c_{PbO_3''}}{c_{PbO_2''}}$
4,5	—	+0,244	+0,245	+0,226
2,0	—	0,226	0,226	0,217
1,167	+0,216	0,217	0,217	0,215
0,750	—	0,206	0,205	0,208
0,500	0,199	0,199	0,199	0,208
0,333	—	0,196	0,194	0,208
0,214	0,189	0,190	0,189	0,208
0,125		0,182	0,181	0,208
0,0556		0,173	0,172	0,208

bis 0,055 m variiert. Die gefundenen Differenzen, die maximal 0,002 V betragen, liegen innerhalb der Fehlergrenze der Messungen. Es ist also, im Rahmen der untersuchten Konzentrationen das Potential Plumbit-Plumbat von der Gesamtbleikonzentration unabhängig. Leider ließen sich verdünntere als 0,02 normale Lösungen nicht mehr messen, da sie schwankende Potentialwerte zeigten. Berechnet man mit Hilfe der Formel

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_{h_3} - 0{,}029 \log \frac{c_{PbO_3''}}{c_{PbO_2''}}$$

aus den in den in bezug auf Blei 0,055 molaren Lösungen gemessenen Potentialen das Normalpotential des Vorganges

$$PbO_2'' + 2OH' + 2 \oplus \rightarrow PbO_3'' + H_2O$$

indem man annimmt, daß Plumbit und Plumbat vollständig elektrolytisch dissoziiert sind, so erhält man die in der letzten Spalte der Tabelle 6 verzeichneten Werte. Diese zeigen bei den Lösungen, in denen das Mol-Verhältnis PbO_3'': PbO_2'' kleiner als 1 ist, den konstanten Wert $\varepsilon_h = + 0{,}208$ V. Ist jedoch das genannte Verhältnis größer als 1, so treten Abweichungen nach edleren Werten auf, die um so erheblicher werden, je mehr das Plumbat gegenüber dem Plumbit in der Lösung überwiegt. Der Gang des Normalpotentials zeigt, daß in den plumbatreichen Lösungen weniger Plumbitionen sind, als durch die Analyse nachgewiesen werden. Die Ursache dieser Erscheinung ist ohne Zweifel die schon erwähnte Reaktion zwischen Plumbit und Plumbat, die mit der Zeit zur Ausscheidung von Mennige führt. Bei diesem Vorgang, der nach der Gleichung

$$2Na_2PbO_2 + Na_2PbO_3 + 3H_2O \rightarrow Pb_3O_4 + 6NaOH$$

verläuft, verschwinden aus der Lösung auf 1 PbO_3'' jeweils 2 PbO_2'', d. h. die Lösung verarmt stärker an Plumbit als an Plumbat. Wennschon nun auch die Potentialmessungen so schnell ausgeführt werden konnten, daß ein sichtbarer Mennigeniederschlag in den Lösungen noch nicht auftrat, so setzt offenbar die Bildung des Komplexes Pb_3O_4 schon gleich nach Beginn der Messungen ein. Dieser Vorgang muß in den plumbitarmen Lösungen eine starke Verschiebung des Potentials zur Folge haben, da in ihnen die kleinen Mengen Plumbit sehr weitgehend durch den auftretenden Komplex weggefangen werden, während in den plumbitreicheren Lösungen eine störende Wirkung der Nebenreaktion nicht auftritt.

Die Versuche der Tabelle 6 zeigen, daß das Potential Plumbit-Plumbat in 8,42 n-KOH die der Nernstschen Formel entsprechenden Werte zeigt, sofern nicht durch die störende Bildung der Mennige die Ionenkonzentrationen in nicht meßbarer Weise beeinflußt werden. Führt man die Messungen bei geringerer Alkalikonzentration durch, so treten die Nebenreaktionen so weit in den Vordergrund, daß von einer Gültigkeit der Nernstschen Formel keine Rede mehr sein kann. Das zeigen die Meßergebnisse der Tabelle 7, die die Potentiale in 4,21 n-alkalischer und in bezug auf Gesamtblei 0,025 molarer Lösung enthält.

Tabelle 7.
Elektrolyt: 0,025 Mol Plumbit-Plumbat in 4,21 n-KOH.
Temperatur: 18 ± 1° C.

Mol-Verhältnis PbO_3'' : PbO_2'' in der Lösung	gemessen ε_h in V	berechnet $\varepsilon_0 = \varepsilon_h - 0{,}029 \log \frac{c_{PbO_3''}}{c_{PbO_2''}}$
4,5	+ 0,337	+ 0,318
2,0	0,308	0,299
1,167	0,301	0,299
0,75	0,293	0,297
0,50	0,284	0,293
0,333	0,277	0,291
0,214	0,270	0,289
0,125	0,261	0,287
0,0556	0,255	0,291

Wie man sieht, weist das berechnete Normalpotential keine konstanten Werte auf. Auch ist der Tabelle 7 die Tatsache zu entnehmen, daß beim Übergang von 8,42 auf 4,21 normal alkalische Lösungen das Potential um ca. 0,1 V edler wird. Die Abhängigkeit des Oxydationspotentials Plumbit-Plumbat von der Alkalikonzentration wird noch näher gezeigt durch die Versuche der Tabelle 8.

Tabelle 8.
Mol-Verhältnis PbO_3'': PbO_2'' = 0,5.
Temperatur: 18 ± 1° C.

Normalität KOH	Molarität Gesamtblei	gemessen ε_h in V
8,42	0,11	+ 0,199
7,00	0,06	0,230
6,00	0,06	0,248
5,00	0,06	0,267
4,21	0,06	0,283
3,00	0,043	0,299
2,00	0,028	0,312
1,00	0,014	0,347
0,50	0,007	0,367

Bei den Versuchen der Tabelle 8 wurde neben der Alkalikonzentration auch der Gesamtbleigehalt der Lösung in den Grenzen von 0,11 bis 0,007 m variiert. Dies war deswegen zulässig, weil aus Tabelle 6 zu entnehmen ist, daß das Oxydationspotential von dem Gesamtbleigehalt etwa in diesen Grenzen unabhängig ist. Die Meßergebnisse zeigen, daß der Alkaligehalt der Lösung von erheblichem Einfluß auf das Potential ist. Das erscheint bei näherer Betrachtung der Dissoziationsverhältnisse der untersuchten Lösungen durchaus plausibel. In einer Natriumplumbitlösung besteht das Gleichgewicht

$$PbO_2'' + 2\,H_2O \rightleftarrows Pb^{\cdot\cdot} + 4\,OH' \quad . \; . \; (1)$$

für welches gilt

$$K = \frac{c_{PbO_2''}}{c_{Pb^{\cdot\cdot}} \cdot c^4_{OH'}} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; (2)$$

Für das Gleichgewicht in einer Plumbatlösung

$$PbO_3'' + 3\,H_2O \rightleftarrows Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 6\,OH' \quad . \; . \; (3)$$

lautet die Gleichgewichtsbeziehung

$$K' = \frac{c_{PbO_3''}}{c_{Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}} \cdot c^6_{OH'}} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; (4)$$

Die Konstanten K und K', die wir als die Komplexitätskonstanten des Plumbites und Plumbates bezeichnen können, zeigen, in welcher Weise die Konzentration der $Pb^{\cdot\cdot}$ und der $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, deren Verhältnis das Oxydationspotential bestimmt, von der Alkalikonzentration abhängig ist. Wie aus den Formeln (2) und (4) zu entnehmen ist, nimmt die Plumboionenkonzentration bei wachsendem Alkaligehalt des Elektrolyten mit der vierten Potenz, die Plumbiionenkonzentrationen mit der sechsten Potenz der Hydroxylionenkonzentration ab. Es muß also in einer Lösung, die Plumbit neben Plumbat enthält, mit wachsender Alkalität die $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Konzentration stärker abnehmen, als jene der Plumboionen, und demgemäß auch das Potential unedler werden. Daß dies zutrifft, geht aus Tabelle 8 hervor.

Endlich sei hier noch eine Messungsreihe mitgeteilt, die die Abhängigkeit des Oxydationspotentials von der Temperatur darlegt und die in Tabelle 9 enthalten ist.

Tabelle 9.

Elektrolyt: 0,11 Mol Plumbit-Plumbat in 8,42 n-KOH.
Mol-Verhältnis: Plumbat : Plumbit = 0,5.

Temperatur °C	gemessen ε_h in V
15	+ 0,197
20	0,199
30	0,200
40	0,202
50	0,204
60	0,206
70	0,208
80	0,209
90	0,211

Es steigt also das Oxydationspotential mit der Temperatur an, und zwar bei einer Temperaturerhöhung um 10° C um 1 bis 2 Millivolt.

Um nun noch einen näheren Einblick in die Komplexität des Plumbites und des Plumbates in den alkalischen Lösungen zu erhalten, wurden noch einige Bestimmungen des Potentiales von Blei gegen Plumbitlösungen ausgeführt, deren erste Reihe, die in Tabelle 10 zusammengestellt ist, die Abhängigkeit des genannten Potentiales von der Bleikonzentration bei konstant gehaltenem Alkaligehalt der Lösung gibt.

Tabelle 10.

Elektrolyt: Kaliumplumbit in 8,42 n-KOH.
Temperatur 18 ± 1° C.

Mol K_2PbO_2 im l	gemessen ε_h in V	berechnet $\varepsilon_0 = \varepsilon_h - 0{,}029 \log c_{PbO_2''}$
0,119	− 0,639	− 0,612
0,0595	0,649	0,613
0,0295	0,657	0,613
0,0148	0,665	0,612

Aus Tabelle 10 ist zu entnehmen, daß das Potential des Bleis gegen Plumbitlösung mit wachsendem Plumbitgehalt der Lösung edler wird. Daß hierbei die Elektrode konzentrationsrichtig anspricht, geht aus der dritten Spalte der Tabelle hervor, in der nach der Formel

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_h - 0{,}029 \log c_{PbO_2''}$$

das Normalpotential ε_0 des Bleies gegen die molare Lösung des Kaliumplumbites in 8,42 n-KOH berechnet ist, wobei bei Verwendung der verschiedenen Messungsergebnisse sich innerhalb der Meßgenauigkeit eine ausgezeichnete Konstanz der Werte ergibt. Hiernach beträgt das Normalpotential des Bleies gegen Kaliumplumbit in 8,42 n-KOH bei 18° $\varepsilon_0 = -0{,}6125$ V. Man kann diesen Wert benutzen, um die Konzentration der durch sekundäre Dissoziation in einer Plumbitlösung nach Gleichung (1) vorhandenen Plumboionen zu berechnen. Zu diesem Zweck denkt man sich eine Konzentrationskette aufgebaut, die z w e i Bleielektroden enthält, von denen die eine den positiven Pol bildende von einer Bleilösung von der Bleiionenkonzentration 1 Grammion p. L. umgeben ist, während die zweite in eine molare Kaliumplumbitlösung in 8,42 n-KOH eintaucht. Diese Kette hat, da der positive Pol das Normalpotential des Bleies $\varepsilon_h = -0{,}129$ Volt[10]) zeigt, die EMK $= -0{,}129 + 0{,}613 = 0{,}484$ Volt. Bezeichnet man die unbekannte $Pb^{\cdot\cdot}$-Konzentration der molaren Plumbitlösung mit x, so gilt

$$0{,}484 = 0{,}029 \log \frac{1}{x}.$$

Die Auswertung dieser Gleichung ergibt $x = 2{,}05 \cdot 10^{-17}$, d. h. die durch sekundäre Dissoziation abgespaltene Plumboionenkonzentration in einer molaren Plumbitlösung in 8,42 n-KOH beträgt $2{,}05 \cdot 10^{-17}$ Grammionen pro Liter. Man ist



nun auch in der Lage, die Komplexitätskonstante des Kaliumplumbites in 8,42 n-KOH zu berechnen. Nimmt man an, daß ein Mol K_2PbO_2 zu seiner Bildung in der 8,42 n-KOH 2 Mol KOH benötigt, so beträgt die Konzentration an freiem Alkali 6,42 n, und es ergibt sich

$$K = \frac{c_{PbO_2''}}{c_{Pb^{\cdot\cdot}} \cdot c^4_{OH'}} = \frac{1}{2{,}05 \cdot 10^{-17} \cdot (0{,}52 \cdot 6{,}42)^4} = 3{,}97 \cdot 10^{14}.$$

Dabei wurde angenommen, daß der Dissoziationsgrad der 6,42 n-Kalilauge 0,52 beträgt.

Endlich geben die bisherigen Messungen auch die Möglichkeit, die Komplexität des Plumbates in stark alkalischer Lösung zu ermitteln. Nimmt man mit der Potentialkommission der Bunsengesellschaft das Normalpotential des Vorganges

$$Pb^{\cdot\cdot} + 2 \oplus \rightarrow Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$$

zu $\varepsilon_{h_0} = + 1{,}8$ Volt[11]) an, so besteht zwischen diesem und dem in 8,42 bestimmten Normalpotential Plumbit-Plumbat, das zu rund $\varepsilon_{h_1} = + 0.2$ ermittelt wurde, die Beziehung

$$\varepsilon_{h_1} = \varepsilon_{h_0} + 0{,}029 \log \frac{c_{Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}}}{c_{Pb^{\cdot\cdot}}},$$

wobei $c_{Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}}$ und $c_{Pb^{\cdot\cdot}}$ die Konzentrationen der Plumbiionen und Plumboionen in einer 8.42 n alkalischen Lösung bedeuten, die in Bezug auf Kaliumplumbat und auf Kaliumplumbit molar ist. Setzt man in die Gleichung die bekannten Werte ein, so ergibt sich

$$+ 0{,}2 = + 1{,}8 + 0{,}029 \log \frac{c_{Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}}}{2{,}05 \cdot 10^{-17}},$$

woraus sich berechnet

$$c_{Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}} = 2{,}95 \cdot 10^{-72}.$$

Es ist also das Kaliumplumbat wesentlich stärker komplex als das Kaliumplumbit.

Ebenso wie das Oxydationspotential Plumbit/Plumbat ist auch das Potential Blei/Plumbit stark von der Alkalikonzentration des Elektrolyten abhängig, wie die Messungen der Tabelle 11 zeigen:

Tabelle 11.

Elektrolyt: 0,0295 mol. K_2PbO_2 in KOH.
Temperatur 18 ± 1^0 Cels.

n-KOH	gemessen ε_h in Volt	Grammionen $Pb^{\cdot\cdot}$ pro Liter, berechnet	$K = \frac{c_{PbO_2''}}{c_{Pb^{\cdot\cdot}} \cdot c^4_{OH'}}$	$K' = \frac{c_{HPbO_2'}}{c_{Pb^{\cdot\cdot}} \cdot c^3_{OH'}}$	Dissoziationsgrad der KOH angenommen zu
8,42	−0,657	$6{,}21 \cdot 10^{-10}$	$3{,}79 \cdot 10^{14}$	$1{,}27 \cdot 10^{15}$	0,40[12])
7,00	0,643				
5,50	0,633	$4{,}18 \cdot 10^{-18}$	$6{,}64 \cdot 10^{13}$	$2{,}13 \cdot 10^{14}$	0,59
4,21	0,613				
3,00	0,601				
2,10	0,581	$2{,}59 \cdot 10^{-16}$	$1{,}49 \cdot 10^{13}$	$2{,}62 \cdot 10^{13}$	0,80

Die Abhängigkeit des Potentials einer Bleielektrode von der Alkalität einer Plumbitlösung sollte bestimmt sein durch das Gleichgewicht

$$PbO_2'' + 2 H_2O \rightleftarrows Pb^{\cdot\cdot} + 4 OH' \qquad (1)$$

bzw. wenn man annimmt, daß in der Lösung nicht das neutrale K_2PbO_2, sondern das saure $KHPbO_2$ vorhanden ist, durch

$$HPbO_2' + H_2O \rightleftarrows Pb^{\cdot\cdot} + 3 OH'. \qquad (2)$$

In Tabelle 11 sind aus den Messungen in 8,42, 5,5 und 2,1 n-KOH für die gemessenen Lösungen die $Pb^{\cdot\cdot}$-Konzentrationen berechnet und die so ermittelten Werte benutzt, um für die Gleichgewichte (1) und (2) die Gleichgewichtskonstanten auszurechnen, welche lauten

$$K = \frac{c_{PbO_2''}}{c_{Pb^{\cdot\cdot}} \cdot c^4_{OH'}} \text{ bzw. } K' = \frac{c_{HPbO_2'}}{c_{Pb^{\cdot\cdot}} \cdot c^3_{OH'}}.$$

Der Berechnung wurden die in den letzten Spalten der Tabelle 11 angenommenen OH'-Konzentrationen zugrunde gelegt und gleichzeitig $c_{PbO_2''}$ bzw. $c_{HPbO_2'}$ der Gesamtkonzentration an Plumbit gleichgesetzt. Würde allein Vorgang (1) oder (2) das Potential bestimmen, so müßten die Werte für K oder K' unabhängig von der Alkalikonzentration und konstant sein. Dies ist jedoch nicht der Fall, vielmehr zeigen die Werte einen Gang, indem sie mit abnehmender Alkalität kleiner werden. Das bedeutet, daß mit abnehmender OH'-Konzentration die $Pb^{\cdot\cdot}$-Konzentration schneller wächst, als es das Gleichgewicht (1) oder (2) erlaubt. Es muß also eine Nebenreaktion verlaufen, die Plumboionen liefert. Welcher Art diese Nebenreaktion ist, kann auf Grund der vorstehenden Versuche nicht entschieden werden.

Das Potential des Vorganges

$$Pb + 4 \oplus \rightarrow Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot} \qquad (1)$$

ist in den stark alkalischen Lösungen nicht meßbar, da das Blei, wie festgestellt wurde, das Plumbat zu Plumbit reduziert. Man ist jedoch in der Lage, das Normalpotential dieses Vorganges für eine 8,42 n-alkalische Lösung zu berechnen mit Hilfe der für diese Alkalität bekannten Normalpotentiale der Vorgänge

$$Pb + 2 \oplus \rightarrow Pb^{\cdot\cdot} \qquad (2)$$

$$Pb^{\cdot\cdot} + 2 \oplus \rightarrow Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot} \qquad (3)$$

Bezeichnet man das Normalpotential des Vorganges (1) mit ε_1, jenes des Vorganges (2) mit ε_2, und das des Vorganges (3) mit ε_3, so gilt nach der Lutherschen Regel

$$\frac{\varepsilon_2 + \varepsilon_3}{2} = \varepsilon_1$$

$$\frac{-0{,}613 + 0{,}208}{2} = -0{,}203 = \varepsilon_1.$$

Es berechnet sich also das Potential, das eine Bleielektrode in einer einfach molaren Kaliumplumbatlösung in 8,42 n-KOH zeigen würde, zu $\varepsilon_1 = -0{,}203$ Volt.

Betrachten wir zusammenfassend die Ergebnisse der vorstehenden Potentialmessungen, so ergibt sich, daß es mit ihrer Hilfe möglich war, einen Einblick in die Komplexitätsverhältnisse

der Alkaliplumbite und Alkaliplumbate zu gewinnen. Dabei stellte sich heraus, daß die Plumbate sehr viel stärker komplex sind als die Plumbite, was zur Folge hat, daß die alkalischen Plumbilösungen ein sehr viel unedleres Oxydationspotential besitzen als saure Plumbilösungen. Während die letzteren mit dem Normalpotential $\varepsilon_h = +1{,}8$ V sehr starke Oxydationsmittel sind, entspricht die oxydierende Kraft alkalischer Plumbatlösung nur etwa jener des gasförmigen Sauerstoffes. Das lehrt folgende Betrachtung: Das Potential, das Sauerstoff von Atmosphärendruck einer platinierten Platinelektrode, die in Alkalilauge von der Hydroxylionenkonzentration 1 taucht, erteilen sollte, berechnet sich zu $\varepsilon_h = +0{,}41$ V. Die bei der Messung tatsächlich zu erreichenden Werte liegen um 0,08—0,14 V negativer, also bei etwa $\varepsilon_h = +0{,}33-0{,}27$ V. Die Hydroxylionenkonzentration einer normalen Kalilauge beträgt 0,8, eine Lauge mit der OH'-Konzentration 1 liegt also zwischen 1—2 n-KOH. Für eine Plumbit-Plumbatlösung des Molverhältnisses $PbO_3 : PbO_2 = 0{,}5$ wurde in n-KOH das Potential $\varepsilon_h = +0{,}347$ V, in 2 n-KOH $\varepsilon_h = +0{,}312$ V gemessen (vgl. Tabelle 8). Es liegen sich also die Oxydationspotentiale des gasförmigen Sauerstoffes und von Plumbit-Plumbat sehr nahe, doch gelingt es nicht, wie wir uns durch besondere, hier nicht aufgeführte Versuche überzeugten, durch Einleiten von Luft in eine alkalische Plumbitlösung, in die ein platiniertes Platinblech eintaucht, Plumbat zu bilden.

Bestimmt man das Anodenpotential bei der präparativen Darstellung des Kaliumplumbates durch anodische Oxydation von Plumbitlösung am glatten Platin, so werden wesentlich edlere Potentiale gemessen als die Gleichgewichtswerte, auch ist von vornherein die Entwicklung gasförmigen Sauerstoffes zu bemerken. So wurden z. B. bei der anodischen Oxydation einer Lösung von 0,1 Mol. K_2PbO_2 in 1 1 8 n-KOH mit der anodischen Stromdichte 0,015 Amp/cm² am glatten Platin Potentiale beobachtet, die im Verlauf der Elektrolyse von $\varepsilon_h = +1{,}244$ bis auf $\varepsilon_h = +1{,}685$ anstiegen. Bei der Oxydation des Plumbites bestimmt also, wie auch zu erwarten war, nicht das Oxydationspotential Plumbit-Plumbat, sondern die Polarisation der Sauerstoffentwicklung das Anodenpotential.

III. Das chemische Verhalten der bleisauren Salze.

Bellucci und Parravano[13]) haben auf Grund ihrer Arbeiten über das chemische Verhalten und über die Kristallform der Alkaliplumbate die Ansicht ausgesprochen, daß diese Salze nicht solche der Metableisäure H_2PbO_3 seien, sondern daß die in ihnen z. B. entsprechend der Formel $K_2PbO_3 \cdot 3\,H_2O$ enthaltenen 3 Wassermoleküle ein integrierender Bestandteil der Konstitution der Plumbate seien, und dieselben als Salze der Hexahydroxoplumbesäure der Formel $H_2[Pb(OH)_6]$ aufzufassen seien. Für diese Ansicht führen Bellucci und Parravano drei experimentelle Beweise an:

1. Das Kaliumsalz der Hexahydroxoplumbesäure ist isomorph mit den Kaliumsalzen der Hexahydroxoplatesäure $H_2[Pt(OH)_6]$ und der Hexahydroxostannesäure $H_2[Sn(OH)_6]$.

2. Beim Vermischen einer Kaliumplumbatlösung mit einer Kaliumplumbitlösung fällt ein orangegelber Niederschlag der Formel $Pb_2O_3 \cdot 3\,H_2O$, dem Bellucci und Parravano die Konstitution $Pb[Pb(OH)_6]$ zuschreiben, den sie also auffassen als das Plumbosalz der Hexahydroxoplumbesäure.

Nach den Versuchen von Bellucci und Parravano soll das Kaliumsalz $K_2[Pb(OH)_6]$, das beim längeren Erhitzen auf 100° nur einen Gewichtsverlust von 0,32 % zeigte, bei höherer Temperatur sein Wasser nur unter vollständigem Zerfall des Moleküls abgeben, indem es nach

$$K_2[Pb(OH)_6] \rightarrow 2\,KOH + PbO_2 + 2\,H_2O$$

bzw. bei noch weiter gesteigerter Temperatur nach

$$K_2[Pb(OH)_6] \rightarrow 2\,KOH + PbO + O + 2\,H_2O$$

zerfällt.

Es wurde schon oben darauf hingewiesen, daß bei den Messungen des Oxydationspotentials Plumbit/Plumbat Störungen auftraten dadurch, daß nach längerer Zeit ein fein kristalliner hellroter Niederschlag auftrat, der sich bei der Analyse als Mennige Pb_3O_4 erwies. Diese Feststellung stand in Widerspruch mit der Angabe von Bellucci und Parravano, daß aus solchen Lösungen ein Niederschlag der Zusammensetzung $Pb_2O_3 \cdot 3\,H_2O$ bzw. $Pb[Pb(OH)_6]$ sich ausscheide. Um diese Unstimmigkeiten aufzuklären, wurden die aus Plumbit-Plumbatlösungen fallenden Niederschläge näher untersucht und auch das Verhalten der Alkaliplumbate beim Erhitzen nochmals nachgeprüft.

1. Die Bleisalze der Bleisäure.

Fremy, der Entdecker der bleisauren Salze, hat angegeben[14]), daß in alkalischen Plumbit-Plumbatlösungen zunächst ein brauner Niederschlag von Mennigehydrat sich bilde und nachträglich wasserfreie Mennige ausfalle. Diese Angabe wurde sowohl von Seidel[15]) wie auch von Bellucci und Parravano bestritten. Da andererseits bei unsern Versuchen sich einwandfrei Mennige ausgeschieden hatte, bestand die Möglichkeit, daß je nach der Zusammensetzung der Lösung $Pb_2O_3 \cdot 3\,H_2O$ oder Pb_3O_4 auftreten könnte, und zwar war es wahrscheinlich, daß die Alkalikonzentration des benutzten Elektrolyten hierbei eine maßgebende Rolle spielte.

Vorversuche zeigten, daß die Niederschläge sich am besten aus Lösungen bilden, in denen das Plumbit gegenüber dem Plumbat im Über-



schuß zugegen ist. Es wurden deshalb immer Lösungen verwendet, in denen etwa das Konzentrationsverhältnis PbO_2'' : PbO_3'' = 2 : 1 vorhanden war. Stellte man durch Zusammengeben von Kaliumplumbat- und Kaliumplumbitlösungen Mischungen dieses Konzentrationsverhältnisses her, die gleichzeitig an KOH 8,5, 6,0, 4,5 und 2,5 normal waren, so ergab sich folgendes: In der 2,5 n-alkalischen Lösung schieden sich sofort große Mengen eines gelben voluminösen Niederschlages aus, dessen Fällung in der Hauptsache nach 3 Stunden beendigt zu sein schien. Die 8,5 n-alkalische Lösung hingegen blieb zunächst vollkommen klar und erst nach 3—4 Stunden begannen sich an den Wänden kleine, kompakte, glänzend rote Kristallplättchen abzuscheiden, deren Menge auch nach mehreren Tagen noch zunahm. Aus den Lösungen mittlerer Alkalität, die 4,5 und 6,5 n-alkalisch waren, fielen Niederschläge, deren Farbe etwas dunkler war als in der 2,5 n-alkalischen Lösung, auch dauerte es etwas längere Zeit, bis die Niederschläge sich abschieden.

Überläßt man die 3—6 n-alkalischen Plumbit-Plumbatlösungen sich selbst, so scheidet sich zunächst, je nach der Alkalikonzentration schneller oder langsamer, ein orangefarbener ziemlich voluminöser Niederschlag ab; dieser Niederschlag überzieht sich nach 4—5tägigem Stehen mit einer neuen Abscheidung, die von rein gelber Farbe ist und das erste orangefarbene Produkt in dünner Schicht umkleidet. Die geschilderten Erscheinungen treten nicht auf bei Lösungen, deren Alkaligehalt unter 2,5 n oder über 7,0 n beträgt. Bei letzteren tritt lediglich der schon erwähnte hellrote kristallisierte Niederschlag, bei ersteren hingegen nur die Abscheidung von gelber Farbe auf, während die primäre Bildung des orangefarbenen voluminösen Stoffes ausbleibt.

Es ist also, wie die Vorversuche lehren, in 3—6 n-alkalischen Plumbit-Plumbatlösungen das Hauptprodukt der Reaktion der zunächst ausfallende voluminöse orangerote Niederschlag, während die nachträglich gebildete gelbe Verbindung ein Nebenprodukt darstellt. Man konnte die Bildung dieses Nebenproduktes vollkommen vermeiden, wenn man die primär gebildeten Niederschläge wenige Stunden nach Versuchsbeginn abfiltrierte, da das erstere sich immer erst nach längerer Zeit bildete.

Es handelte sich nun darum, einerseits die orangerote Verbindung und andererseits die hellroten Kristalle in reinem Zustande zu gewinnen, sie zu analysieren und dann in bezug auf die Alkalität der verwendeten Lösungen die Existenzgrenzen beider Verbindungen festzustellen. Bei der Analyse wurde folgendermaßen verfahren: Nach dem Abgießen der Hauptmenge der überstehenden Flüssigkeit wurden die Niederschläge im Platin-Neubauertiegel abgesaugt und so lange mit absolutem Alkohol gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr alkalisch reagierte. Der Rückstand wurde bis zur Gewichtskonstanz im Vakuumexsikkator über festem Ätzkali getrocknet, dann eine abgewogene Menge desselben in 50 ccm Wasser aufgeschlämmt und so lange mit verdünnter Salpetersäure versetzt, bis die Substanz vollständig in eine Lösung von Plumbonitrat und einen Niederschlag von dunkelbraunem Bleidioxyd zerlegt war. Das ausgefallene Bleidioxyd, welches dem Gehalt der Substanz an vierwertigem Blei entspricht, wurde von der Lösung, die das zweiwertige Blei als Nitrat enthielt, abfiltriert und gut ausgewaschen. Darauf wurde im Filtrat das zweiwertige Blei als Bleidioxyd elektroanalytisch bestimmt, das auf dem Filter zurückgebliebene Bleidioxyd wurde mit wasserstoffsuperoxydhaltiger Salpetersäure gelöst und in der Lösung in gleicher Weise bestimmt.

Eine auf diese Weise durchgeführte Versuchsreihe, bei der in den schwächer alkalischen Lösungen die Versuche so frühzeitig unterbrochen wurden, daß nur das reine orangerote Produkt ausfiel, und als Ausgangslösungen ca. 0,1 molare Lösungen von Plumbit und Plumbat im Verhältnis 2 : 1 miteinander gemischt waren, zeitigte die Ergebnisse der Tabelle 12.

Tabelle 12.

Alkalität der Lösung n-KOH	Bleigehalt des Niederschlages		
	% $Pb^{\cdot\cdot}$	% $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	% Gesamtblei
8,5	60,25	30,28	90,53
6,0	49,84	30,99	80,83
	50,78	30,40	81,18
	46,43	34,73	81,16
	43,11	38,20	81,31
4,5	47,29	36,93	84,22
2,5	48,34	37,37	85,71
berechnet für Pb_3O_4	60,44	30,22	90,66
„ „ $Pb_2O_3 \cdot 3H_2O$	40,12	40,12	80,24

Aus Tabelle 12 ist zu entnehmen, daß die in 8,5 n-alkalischer Lösung gebildeten hellroten Kristalle aus Mennige bestehen. Bei dem aus 6 n-alkalischen Lösungen gefallenen orangeroten Produkt wurden nach der angegebenen Methode 4 Analysen ausgeführt, die, wie die Tabelle zeigt, bezüglich des Gesamtbleigehaltes untereinander und auch mit der Formel $Pb_2O_3 \cdot 3H_2O$ ungefähr übereinstimmten, bezüglich des Gehaltes an $Pb^{\cdot\cdot}$ und $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ dagegen starke Schwankungen zeigten. Die Schwankungen konnten nur darauf beruhen, daß die benutzte Trennung des $Pb^{\cdot\cdot}$ und $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ nicht einwandfrei arbeitete. Die nähere Untersuchung ergab das unerwartete Resultat, daß das aus Pb_3O_4 abgespaltene Bleidioxyd gegenüber dem aus der orangeroten Verbindung, die später als $Pb_2O_3 \cdot 3H_2O$ identifiziert wurde, gebildeten Bleidioxyd ein ganz verschiedenes Verhalten gegenüber verdünnter Salpetersäure zeigt. Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß das

schwarzgefärbte metallisch glänzende Bleidioxyd aus Mennige bei Digerieren mit verdünnter Salpetersäure bis zu 0,2 n als oberer Grenze auch bei schwachem Erwärmen nicht gelöst wird, während die mehr braun gefärbten flockigen Zersetzungsprodukte, die die Verbindung $Pb_2O_3 \cdot 3\,H_2O$ beim Digerieren mit Salpetersäure lieferte, auch von 0,03 n-HNO_3 bei schwachem Erwärmen noch angegriffen werden. Es wurde deshalb bei den späteren Analysen immer so verfahren, daß die Zerlegung der im Achatmörser fein gepulverten Substanzen durch Digerieren mit mäßig warmer 0,025 n-HNO_3 vorgenommen wurde und dann die Analyse, wie oben beschrieben, fortgesetzt wurde. Auf diese Weise wurden gut reproduzierbare Analysenergebnisse erzielt. Es wurden nun nach dieser Methode die in den Grenzen von 0,9 n bis 12,5 n-alkalischen Plumbit-Plumbatlösungen auftretenden Niederschläge untersucht, das Resultat der Untersuchungen gibt Tabelle 13.

Tabelle 13.

Alkalität der Lösung n-KOH	Bleigehalt des Niederschlages			Molverhältnis $Pb^{\cdot\cdot} : Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ im Niederschlag	Der Niederschlag besteht aus der Verbindung
	% $Pb^{\cdot\cdot}$	% $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	% Gesamtblei		
12,5	60,46	30,39	90,85	1,990	Pb_3O_4
11,2	60,29	30,48	90,77	1,970	"
9,5	60,39	30,10	90,49	2,005	"
8,5	60,25	30,28	90,53	1,990	"
7,4	60,30	30,32	90,62	1,989	"
7,2	60,22	30,30	90,52	1,987	"
6,9	60,29	30,28	90,57	1,991	"
berechnet für Pb_3O_4	60,44	30,22	90,66	2,000	—
6,5	50,13	37,29	87,42	1,344	Mischungen von $Pb_3O_4 + Pb_2O_3 \cdot 3\,H_2O$
6,2	46,80	39,93	86,73	1,172	
5,5	43,67	38,38	82,05	1,136	
berechnet für $Pb_2O_3 \cdot 3\,H_2O$	40,12	40,12	80,24	1,000	—
4,9	39,98	40,57	80,55	0,984	$Pb_2O_3 \cdot 3\,H_2O$
4,2	39,79	40,35	80,11	0,985	"
3,7	39,88	39,97	79,85	0,997	"
3,1	40,01	40,23	80,24	0,994	"
2,5	40,27	40,33	80,60	0,998	"
2,3	40,96	39,62	80,58	1,034	"
2,0	45,26	39,38	84,64	1,150	Mischungen von $Pb_2O_3 \cdot 3\,H_2O + Pb(OH)_2$
1,5	46,37	38,12	84,49	1,217	
0,9	48,23	36,75	84,98	1,312	

Die Tabelle 13 zeigt das eindeutige Resultat, daß aus Lösungen von 12,5 bis 6,9 n-KOH reine Mennige, aus solchen von 2,3 bis 4,9 n-KOH die reine Verbindung $Pb_2O_3 \cdot 3\,H_2O$ kristallisiert. Lösungen, deren Alkaligehalt zwischen 4,9 und 6,9 normal liegt, liefern, wie auch der Augenschein lehrt, Mischungen von Pb_3O_4 und $Pb_2O_3 \cdot 3H_2O$, solche, deren Alkaligehalt 2,3 n unterschreitet, Mischungen von $Pb_2O_3 \cdot 3\,H_2O$ mit PbO bzw. $Pb(OH)_2$. Brauner[16]) hat ein intermediäres Oxyd zwischen Mennige und $Pb_2O_3 \cdot 3\,H_2O$ beschrieben, dem er die Formel $Pb_5O_7 \cdot 3\,H_2O$ beilegt, und das er erhalten hat durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf in Entstehung begriffenes Bleidioxyd in alkalischer Lösung. Diesem Oxyd kommt ein Bleigehalt von 86,19 % zu, in den sich $Pb^{\cdot\cdot}$ und $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ im Verhältnis von 3 zu 2 teilen. Die Versuche der Tabelle 13 geben keinerlei Anhaltspunkt für das Auftreten dieses Oxydes.

Durch die mitgeteilten Versuche ist der Nachweis geführt, daß aus Plumbit-Plumbatmischungen sowohl die Mennige, als auch die Verbindung $Pb_2O_3 \cdot 3\,H_2O$ sich bilden kann. Man hat schon bisher die Mennige, auf Grund ihres Verhaltens gegen Salpetersäure, als das Plumbosalz der Orthobleisäure H_4PbO_4 aufgefaßt. Nachdem nunmehr gezeigt ist, daß die Verbindung in stark alkalischen Plumbit-Plumbatlösungen auftritt, muß man den Schluß ziehen, daß unter diesen Bedingungen die Plumbatlösungen auch Ionen der Orthobleisäure, PbO_4'', neben jenen der Metableisäure, PbO_3'', bzw. der Hexahydroxoplumbesäure $Pb(OH)_6''$ enthalten.

2. Die Entwässerung des Natriumplumbates.

Durch das Auftreten der Mennige war bewiesen, daß in den untersuchten Lösungen PbO_4''-Ionen enthalten sind, während andererseits die Entstehung von $Pb_2O_3 \cdot 3\,H_2O$ darauf hinwies, daß in den schwächer alkalischen Lösungen auch die Ionen PbO_3'' bzw. $Pb(OH)_6''$ auftreten können. Es erschien wünschenswert, über die Beständigkeit des Komplexes $Pb(OH)_6''$ weiteres experimentelles Material beizubringen, und zu diesem Zweck wurde das Verhalten des Natriumplumbates beim Erhitzen näher untersucht. Bellucci und Parravano hatten, wie schon erwähnt, aus ihren am Kaliumplumbat ausgeführten Versuchen den Schluß gezogen, daß dieses Salz seinen Wassergehalt nur unter vollständigem Zerfall des Moleküls abgeben könne im Sinne der Gleichung

$$K_2[Pb(OH)_6] \rightarrow 2\,KOH + PbO_2 + 2\,H_2O.$$



Entsprechend sollte das Natriumplumbat entwässert werden nach

$$Na_2[Pb(OH)_6] \rightarrow 2\,NaOH + PbO_2 + 2\,H_2O. \quad (1)$$

Sind hingegen die drei Moleküle Wasser der Plumbate als Kristallwasser gebunden, so sollte der Zerfall vor sich gehen nach

$$Na_2PbO_3 \cdot 3\,H_2O \rightarrow Na_2PbO_3 + 3\,H_2O. \quad (2)$$

Im ersteren Falle müßte das Salz 10,14 %, im zweiten 15,21 % Wasser beim Erhitzen verlieren. Auch müßte beim Verlauf nach Gleichung (1) das gebildete Ätznatron aus dem Reaktionsprodukt mit absolutem Alkohol zu extrahieren sein, während im Falle der Gleichung (2) kein Ätznatron durch Alkohol gelöst werden dürfte.

Folgende Versuche wurden ausgeführt: Gewogene Mengen des reinen Natriumplumbates wurden in einem Wägeglas, an dessen eingeschliffenem Stopfen ein Hahn angeschmolzen war, unter Vorschaltung eines Natronkalkrohres im Luftbad auf höhere Temperatur erhitzt. Während des Erhitzens war das Wägeglas mit einer schwach saugenden Wasserstrahlpumpe verbunden. Die abgegebene Wassermenge wurde durch Wägen der Substanz nach dem Erhitzen bestimmt, darauf das Produkt im Wägeglas mit absolutem Alkohol digeriert und nach dem Abfiltrieren des Alkohols und Auswaschen des Rückstandes im Filtrat die gelöste Menge NaOH titrimetrisch bestimmt.

Es wurden folgende Ergebnisse gewonnen:

Dauer und Temperatur der Erhitzung	Wasserverlust der Substanz %	freies NaOH gebildet %
1 Stunde auf 165 bis 170°	12,09	3,86
2 Stunden auf 150°	11,13	6,05
4 „ „ 125°	11,84	4,84

Die vorstehenden Analysenzahlen lehren, daß beim Erhitzen des Natriumplumbates die Wasserabgabe hauptsächlich nach Gleichung (2) erfolgt und daß daneben in untergeordnetem Umfange die Gleichung (1) verläuft. Legt man die gefundenen Prozente NaOH zu Grunde, so würden bei 165 bis 170° 17,14 %, bei 150° 26,86 % und bei 125° 21,49 % des Plumbates nach Gleichung (1) zerlegt. Zieht man die dieser Zerlegung nach Gleichung (1) entsprechende Wassermenge von dem Gesamtwasserverlust ab, so betragen die gleichzeitig nach Gleichung (2) abgespaltenen Wassermengen 10,35 %, 8,31 % und 9,66 %, d. h. es wurde gleichzeitig bei 165 bis 170° das gesamte Plumbat, bei 150° über 80 % und bei 125° über 95 % desselben nach Gleichung (2) in das unzersetzte wasserfreie Salz Na_2PbO_3 überführt. Dadurch ist der Nachweis geführt, daß das wasserhaltige Natriumplumbat sich ohne Zersetzung entwässern läßt, und daß die eventuell dabei auftretende Zersetzung in PbO_2 und NaOH nur ein Nebenvorgang ist, der nicht in der Wasserabspaltung seine Ursache hat.

Daß dem so ist, konnte noch durch folgenden Versuch einwandfrei dargetan werden: Reines Natriumplumbat wurde in ein Porzellanschiffchen gefüllt, dieses in ein horizontal gestelltes Reagenzrohr geschoben, das letztere durch einen Stopfen, durch den ein Glasrohr geführt war, verschlossen, das Rohr an eine stark saugende Wasserstrahlpumpe angeschlossen und nun das Reagenzglas unter starkem Evakuieren mit dem Bunsenbrenner schnell auf etwa 250 bis 300° erhitzt. Dabei wurde das Wasser sehr schnell abgegeben, das entwässerte Salz war weiß mit einem Stich ins gelbgrüne.

Dabei wurden bei vier Versuchen Gewichtsverluste von 15,46 %, 15,03 %, 14,93 % und 15,38 % beobachtet, während die Gleichung (2) einen Wasserverlust von 15,21 % verlangt. Das so entwässerte Salz gab beim Digerieren mit absolutem Alkohol kein Ätznatron ab und zeigte beim Behandeln mit angesäuertem Wasser reichlich Bleidioxydabscheidung, es bestand also aus reinem völlig wasserfreiem Natriummetaplumbat der Formel Na_2PbO_3.

3. Diskussion der Versuchsergebnisse.

Betrachten wir zusammenfassend die Ergebnisse der chemischen Untersuchung der bleisauren Salze, so ergibt sich folgendes: Die systematische Untersuchung der Niederschläge, die aus Mischungen von Kaliumplumbit- und Kaliumplumbatlösungen bei verschiedenem Alkaligehalt des Elektrolyten ausfallen, zeigte, daß einerseits Lösungen, deren Alkaligehalt 6,9 n übersteigt, reine Mennige Pb_3O_4 ausscheiden, daß andererseits in Lösungen, die an KOH 2,3 bis 4,9 n sind, sich die Verbindung $Pb_2O_3 \cdot 3\,H_2O$ bildet, und daß endlich aus Lösungen zwischen 4,9 bis 6,9 n KOH Mischungen der beiden genannten Oxyde im Niederschlag enthalten sind.

Das Auftreten der Mennige in den stark alkalischen Lösungen lieferte den Nachweis, daß die Mennige als das Plumbosalz der Orthobleisäure aufzufassen ist, und daß die Anionen PbO_4'''' in den stark alkalischen Lösungen vorhanden sind. Um andererseits zu prüfen, ob die Verbindung $Pb_2O_3 \cdot 3\,H_2O$ als das kristallwasserhaltige Plumbosalz der Metableisäure entsprechend der Formel $Pb \cdot PbO_3 \cdot 3\,H_2O$ oder als das Plumbosalz der Hexahydroxoplumbesäure entsprechend der Formel $Pb[Pb(OH)_6]$ aufzufassen sei, wurde das Verhalten des Natriumplumbates beim Entwässern untersucht. Hierbei ergab sich, im Gegensatz zu den bisherigen Angaben in der Literatur, daß eine vollständige Entwässerung des Salzes ohne Zersetzung des Plumbatmoleküls möglich ist, man hat also auch dem Natriumplumbat die Formel $Na_2PbO_3 \cdot 3\,H_2O$ zuzuschreiben und es aufzufassen als das kristallwasserhaltige Salz der Metableisäure. Für die Existenz der Säure $H_2[Pb(OH)_6]$ hingegen ergaben sich aus der vorstehenden Untersuchung keinerlei Anhaltspunkte.

Man ist daher zu der Annahme berechtigt[17]), daß in den Lösungen der Alkaliplumbate nur die

Salze Na_2PbO_3 und Na_4PbO_4 vorhanden sind und demgemäß die Dissoziationsgleichgewichte

$$Na_2PbO_3 \rightleftarrows 2\,Na^{\cdot} + PbO_3'' \qquad (1)$$

$$Na_4PbO_4 \rightleftarrows 4\,Na^{\cdot} + PbO_4'''' \qquad (2)$$

vorliegen. In welchem Umfange das eine oder andere Salz in der Lösung überwiegt, hängt von der Alkalität des Elektrolyten ab, die im Sinne des Gleichgewichtes

$$PbO_3'' + 2\,OH' \rightleftarrows PbO_4'''' + H_2O \qquad (3)$$

die Konzentration der Salze regelt. Dieses Gleichgewicht ist auch dafür maßgebend, ob aus der Lösung $Pb_2O_3 \cdot 3\,H_2O$ oder Pb_3O_4 ausfällt. In den Lösungen, in denen die Niederschläge auftreten, herrschen folgende Gleichgewichte:

$$Pb \cdot PbO_3 \rightleftarrows Pb^{\cdot\cdot} + PbO_3'' \qquad (4)$$

$$K_1 = c_{Pb^{\cdot\cdot}} \cdot c_{PbO_3''} \qquad (5)$$

$$Pb_2 \cdot PbO_4 \rightleftarrows 2\,Pb^{\cdot\cdot} + PbO_4'''' \qquad (6)$$

$$K_2 = c^2_{Pb^{\cdot\cdot}} \cdot c_{PbO_4''''} \qquad (7)$$

worin K_1 und K_2 die Löslichkeitsprodukte von $Pb_2O_3 \cdot 3\,H_2O$ und Pb_3O_4 bedeuten. Ferner gilt für das Gleichgewicht (3)

$$K_3 = \frac{c_{PbO_4''''}}{c_{PbO_3''} \cdot c^2_{OH'}} \text{ bzw. } \frac{c_{PbO_4''''}}{c_{PbO_3''}} = K_3 \cdot c^2_{OH'} \qquad (8)$$

Bringt man nun eine Kaliumplumbitlösung, in der eine bestimmte $Pb^{\cdot\cdot}$-Konzentration vorliegt, mit einer Kaliumplumbatlösung zusammen, deren Alkaligehalt kleiner als 4,9 n ist, so fällt $Pb_2O_3 \cdot 3\,H_2O$ aus. Ist dieses in Berührung mit der Lösung, aus der es sich abgeschieden hat, so müssen nebeneinander folgende Gleichgewichte bestehen:

$$c_{Pb^{\cdot\cdot}} \cdot c_{PbO_3''} = K_1\,(5) \text{ und } \frac{c_{PbO_4''''}}{c_{PbO_3''}} = K_3 \cdot c^2_{OH'}. \qquad (8)$$

Erhöht man jetzt die Alkalität des Elektrolyten, so folgt aus Gleichung (8), daß $c_{PbO_4''''}$ zunimmt und $c_{PbO_3''}$ sinkt, dann muß aber, damit Gleichung (5) erfüllt bleibt, $c_{Pb^{\cdot\cdot}}$ zunehmen, was dadurch eintritt, daß festes $Pb_2O_3 \cdot 3\,H_2O$ in Lösung geht. Da nun sowohl $c_{Pb^{\cdot\cdot}}$ wie auch $c_{PbO_4''''}$ mit steigender Alkalität zunehmen, wird das Löslichkeitsprodukt K_2 der Mennige (Gleichung 7) überschritten, so daß nun Mennige ausfällt. Es sei noch darauf hingewiesen, daß in einer reinen Plumbitlösung nach

$$PbO_2'' + 2\,H_2O \rightleftarrows Pb^{\cdot\cdot} + 4\,OH'$$

die $Pb^{\cdot\cdot}$-Konzentration mit steigender Alkalikonzentration abnimmt, sie ist aber immerhin noch groß genug, um die Überschreitung des Löslichkeitsproduktes der Mennige und damit deren Ausscheidung zu ermöglichen.

Nach dem Vorstehenden beruht also die Tatsache, daß bei Alkalikonzentrationen über 6,9 n an Stelle von $Pb_2O_3 \cdot 3\,H_2O$ die Verbindung Pb_3O_4 ausfällt, darauf, daß mit steigendem Alkaligehalt in der Lösung die Ionen des Metaplumbates PbO_3'' gegenüber denen des Orthoplumbates PbO_4'''' immer mehr zurücktreten. Scheinbar nicht im Einklang hiermit ist der Umstand, daß, wie oben dargelegt, aus Alkaliplumbatlösungen bis zu einer Alkalität von 13 n hinauf immer nur das Metaplumbat, also $Na_2PbO_3 \cdot 3\,H_2O$ und $K_2PbO_3 \cdot 3\,H_2O$ auskristallisiert und nicht das Orthoplumbat. Der Grund dieser Erscheinung ist folgender: Betrachtet man eine gesättigte Lösung von Natriumplumbat in Natronlauge mittlerer Alkalität bei Gegenwart von festem $Na_2PbO_3 \cdot 3\,H_2O$, so gilt:

$$Na_2PbO_3 \rightleftarrows 2\,Na^{\cdot} + PbO_3'' \;.\;.\;.\; (1)$$

$$K_4 = c^2_{Na^{\cdot}} \cdot c_{PbO_3''} \;.\;.\;.\;.\;.\; (9)$$

Da ferner in der Lösung NaOH gegenüber Na_2PbO_3 stark in Überschuß ist — in 8 n-alkalischer Lösung ist bei der Sättigungskonzentration von Na_2PbO_3 etwa das Konzentrationsverhältnis

$$c_{Na_2PbO_3} : c_{NaOH} = 0{,}1 : 8$$

vorhanden —, so kann man angenähert setzen $c_{Na^{\cdot}} = C_{OH'}$, so daß auch gilt

$$K_4 = c^2_{OH'} \cdot c_{PbO_3''} \;.\;.\;.\;.\;.\; (10)$$

Da nun außerdem in der Lösung das Gleichgewicht

$$PbO_3'' + 2\,OH' \rightleftarrows PbO_4'''' + H_2O \;.\;.\; (3)$$

vorhanden ist, so besteht auch die Beziehung

$$K_3 = \frac{c_{PbO_3''} \cdot c^2_{OH'}}{c_{PbO_4''''}} \;.\;.\;.\;.\;.\;.\; (8)$$

die unter Berücksichtigung von Gleichung (10) umgeformt lautet

$$c_{PbO_4''''} = \frac{c_{PbO_3''} \cdot c^2_{OH'}}{K_3} = \frac{K_4}{K_3} = K_5 \;.\;.\; (11)$$

Die Gleichung (11) lehrt, daß unter den gemachten Voraussetzungen in einer Natriumplumbatlösung bei Gegenwart von $Na_2PbO_3 \cdot 3\,H_2O$ als Bodenkörper beim Zusatz von NaOH die Konzentration der PbO_4'''' unverändert bleibt. Dadurch kommt es, daß in einer Plumbatlösung das Löslichkeitsprodukt $c^4_{Na^{\cdot}} \cdot c_{PbO_4''''}$, dem man sich mit steigender Alkalität allerdings nähert, offenbar bei einer wesentlich höheren Alkalikonzentration erreicht wird, als das Löslichkeitsprodukt $c^2_{Pb^{\cdot\cdot}} \cdot c_{PbO_4''''}$ der Mennige in einer Plumbit enthaltenden Plumbatlösung, da in letzterem Falle, wie oben dargetan, sowohl $c_{Pb^{\cdot\cdot}}$ wie $c_{PbO_4''''}$ mit steigender Alkalität der Lösung größer wird. Es liegt also die Tatsache, daß aus Lösungen gleicher Alkalität einerseits das Plumbosalz der Orthobleisäure, andererseits das Natriumsalz der Metableisäure sich ausscheiden, in den Dissoziationsverhältnissen der Lösungen begründet.

Ergebnisse der Arbeit.

1. Es werden zwei neue präparative elektrochemische Methoden zur Darstellung der Alkalisalze der Bleisäure beschrieben, deren eine darin besteht, daß man eine Elektrode aus reinem Blei in starker Alkalilauge bei hoher Gleichstromdichte und gleichzeitiger Überlagerung eines Wechselstromes anodisch auflöst. Bei der zweiten Methode wird eine Lösung von Alkaliplumbit in

starker Lauge der anodischen Oxydation am Platin unterworfen. In beiden Fällen kristallisieren die reinen Alkaliplumbate schon während der Elektrolyse aus dem Elektrolyten aus.

2. Es wurden systematische Messungen des Oxydationspotentials des Vorganges

$$Pb^{\cdot\cdot} + 2 \oplus \rightarrow Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$$

bzw.

$$PbO_2'' + 2 OH' + 2 \oplus \rightarrow PbO_3'' + H_2O$$

in alkalischer Lösung ausgeführt und weiterhin das Potential des Bleis gegen Alkaliplumbitlösungen untersucht. Das Normalpotential des Bleis gegen Kaliumplumbitlösungen in 8,42 n-KOH liegt bei 18^0 bei $\varepsilon_h = -0{,}613$ V, während das Normalpotential Plumbit-Plumbat- bei gleicher Alkalität zu $\varepsilon_h = +0{,}208$ V bestimmt wurde. Dann ergab sich rechnerisch das Normalpotential des Bleis gegen Alkaliplumbatlösung zu $\varepsilon_h = -0{,}203$ V. Mit sinkender Alkalikonzentration verschieben sich die Potentiale nach unedleren Werten.

3. Eine eingehende Untersuchung der Plumbo-Plumbate, die aus Mischungen von stark alkalischen Alkaliplumbit- und Alkaliplumbatlösungen sich ausscheiden, ergab, daß deren Zusammensetzung sich mit der Alkalität der Elektrolyten ändert derart, daß aus Lösungen, deren Alkaligehalt kleiner als 4,9 n ist, die Verbindung $Pb_2O_3 \cdot 3 H_2O$, aus solchen die stärker als 6,9 n-alkalisch sind, die Mennige, Pb_3O_4, sich ausscheidet. Dadurch ist einerseits der experimentelle Nachweis geführt, daß die Mennige als das Plumbosalz der Orthobleisalze aufzufassen ist, und andererseits gezeigt, daß in stark alkalischen Plumbatlösungen neben den Anionen der Metableisäure PbO_3'' auch jene der Orthobleisäure PbO_4'''' zugegen sind.

4. Um einen Anhaltspunkt zu gewinnen, ob in den Alkaliplumbaten die Salze der Hexahydroxoplumbesäure $H_2[Pb(OH)_6]$ oder jene der Metableisäure H_2PbO_3 vorliegen, wurde die Entwässerung des Natriumplumbates $Na_2PbO_3 \cdot 3 H_2O$ näher untersucht. Dabei ergab sich, daß dieses Salz beim Erhitzen ohne Zersetzung sich vollkommen entwässern läßt, was darauf hindeutet, daß die $3 H_2O$ nicht als Konstitutionswasser, sondern als Kristallwasser gebunden sind, so daß danach das Salz als ein solches der Metableisäure anzusehen ist.

Stuttgart, im Mai 1922.

(Eingelaufen: 22. Mai 1922.)

1) Fremy, A.ch. 3, **12**, 488 (1844). — 2) Seidel, J.pr. **20**, 201 (1879). — 3) Hoehnel, Ar. **232**, 233 (1895). — 4) Bellucci und Parravano, Z.a.Ch. **50**, 107 (1906). — 5) Zocher, Z.a.Ch. **112**, 57 (1920). — 6) Elbs und Forssell, Z.El.Ch. **8**, 760 (1902). — 7) Grube und Gmelin, Z.El.Ch. **26**, 153 (1920). — 8) Elbs und Forssell, loc. cit. — 9) Vgl. hierzu auch Elbs und Forssell, loc. cit. — 10) Getmann, Am.Soc. **38**, 792 (1916); **40**, 611 (1918), zitiert nach Foerster, Elektrochemie wäßriger Lösungen, III. Aufl. (1922). — 11) Abegg, Auerbach und Luther, Bunsen, H. 5, 206 (1911). — 12) Geschätzt nach Sackur und Taegener, Z.El.Ch. **18**, 721 (1912). — 13) Z.a.Ch. **50**, 107 (1906). — 14) Fremy, loc. cit. — 15) Seidel, loc. cit. — 16) Brauner, Z.a.Ch. **7**, 2 (1894). — 17) Für die nachfolgenden Ausführungen gab dem Verf. ein Briefwechsel mit Prof. Erich Müller wertvolle Anregungen. — 18) Vgl. auch Jirsa, Ph.Ch. **94**, 1 (1920).

ELEKTRISCHE LEITFÄHIGKEIT GEPRESSTER GRAPHITE.

Von *Eugen Ryschkewitsch*.

(Mitteilung aus dem physikalisch-chemischen Laboratorium der Graphitwerk Kropfmühl A.-G.)

I. Einleitung: Problemstellung.

Kohle und Graphit werden in der Elektrotechnik und in der Elektrochemie sehr häufig als Leiter benutzt. Eine ansehnliche Industrie beschäftigt sich mit der Herstellung von Dynamobürsten, von Kohlen- und Graphitelektroden, mit der Anfertigung von Trockenelementen und ähnlichen Fabrikaten, bei denen allen die Leitfähigkeit der Kohle oder des Graphits eine wesentliche Rolle spielt. Die Angaben über die elektrische Leitfähigkeit des Graphits, soweit sich solche in der Literatur überhaupt finden lassen, weichen sehr weit voneinander ab. So findet sich z. B. in den „Tabellen von Landolt-Börnstein“[1]) für die Leitfähigkeit des Ceylongraphits bei 0^0 Temperatur ein Wert von 0,079 bis 0,385 angegeben. Jede nähere Bezeichnung des untersuchten Graphits, ob amorph oder kristallinisch, ob grob oder feinschuppig, ist unterlassen. Noch allgemeiner sind die Angaben des Chemikerkalenders[2]) für das Jahr 1922. Hier ist der spezifische elektrische Widerstand von Kohle mit 0,0100 bis 0,1000 angegeben. Es ist wohl mit Recht anzunehmen, daß der Graphit in diesem Falle unter dem Begriff „Kohle“ subsumiert wurde. — Im Chemiker-Kalender für das Jahr 1914[3]) findet sich nur eine vereinzelte Angabe über den spezifisch elektrischen Widerstand des sibirischen Graphits von 0,0110 ohne jede weitere Angabe über die Messungsbedingungen, Schuppengröße des Messungsobjektes usw.

Es bedarf wohl keiner weiteren Ausführung, daß so unbestimmte und in weiten Grenzen schwankende Angaben der Industrie keine sicheren Unterlagen für die Berechnung der Kohle- resp. Graphitkörper bieten.

Nur eine Arbeit von K. Arndt[4]) versucht diese Lücke auszufüllen; es werden dort verschiedene Graphitsorten unter gut definierten Bedingungen auf ihre elektrische Leitfähigkeit untersucht. Die erhaltenen Werte illustrieren eine starke Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes von Graphit sowohl vom Messungsobjekt als von den Messungsbedingungen und lassen sich nicht in enge Grenzen oder auf eine gemeinsame Grundlage bringen. Abgesehen von verschiedenen Teil-

untersuchungen werden in neuester Zeit systematische Messungen von J. Brunner im Passauer Graphitforschungsinstitut und von K. Drucker im Physiko-chemischen Institut der Universität Leipzig ausgeführt, die aber bisher noch nicht veröffentlicht sind.

Der geschilderte Mangel zuverlässiger Untersuchungen und die gerechtfertigte Vermutung, daß gerade der bayrische Graphit hervorragende elektrische Eigenschaften besitzt, hat das Graphitwerk Kropfmühl veranlaßt, eine Untersuchung verschiedener in großen Mengen erhältlicher und im Handel befindlicher Graphitsorten vorzunehmen. Mit der Durchführung dieser Arbeiten wurde der Verfasser betraut.

Um zu sicheren und jederzeit nachprüfbaren Resultaten zu gelangen, wurden die verschiedenen, der Untersuchung unterzogenen Graphitsorten nach Art, Herkunft, Mahlung, Gehalt an Verunreinigungen genau festgelegt, so daß jederzeit gleichwertige Untersuchungsobjekte nachbeschafft werden können.

Die Untersuchung erfolgte unter jeweils gleichen Bedingungen in einer im nachstehenden beschriebenen Apparatur.

II. Versuchsanordnung und Ausführung der Messungen.

Der Apparat zur Messung des Graphitwiderstandes unter variablem bekanntem Preßdruk ist demjenigen von K. Arndt für seine Leitfähigkeitsmessungen[5]) nachgebildet worden[6]). Auf einem starken Holzbrett *B* (Figur 1) befindet sich ein

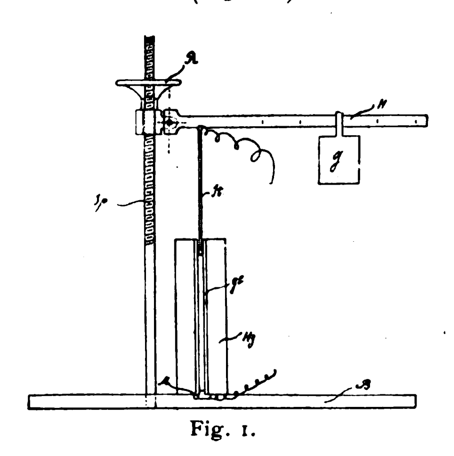


Fig. 1.

eichener Klotz *Hz*; in dessen Mitte ist ein Glasrohr *Gl*, in welchem der zu untersuchende Graphit zusammengepreßt wird, in vertikaler Stellung eingekittet. Die Wandstärke des Glasrohres wurde den zur Anwendung kommenden Drucken von mehr als 200 at entsprechend stark gewählt. Unten ist das Rohr durch einen hineinragenden kurzen Messingstöpsel *M* abgeschlossen. Oben ist in das Rohr ein längerer Messingstempel *St* eingeführt, der genau hineinpaßt. Das obere Ende dieses Stempels steht ebenso wie der untere Metallstöpsel mit der Messanordnung in leitender Verbindung.

Der kugelförmige Kopf des Stempels ruht in einer halbkugelförmigen Vertiefung des starken eisernen Hebelarmes *H*, an welchem ein Laufgewicht *G* verschoben werden kann. Es waren 1 kg und 4 kg-Gewichte (genauer 3,960 kg) angewandt. Durch die Hebelübertragung kann auf den Stempel und somit auf das unter ihm befindliche Material ein wechselnder bekannter Druck ausgeübt werden. Der ganze Hebel kann dadurch in verschiedener Höhe, aber immer in horizontaler Lage, eingestellt werden, daß er an einem Gelenk, welches den Drehpunkt des Hebels bildet, durch ein Handrad *R* an der Spindel *Sp* hinauf- und herabgeschraubt werden kann. Diese Vorrichtung ermöglicht es, einen beliebigen Teil des Glasrohres mit dem zu untersuchenden Material zu füllen, dasselbe darin unter bestimmtem Druck zu pressen und auf seinen elektrischen Widerstand zu prüfen. Die Eichung dieses Apparates erstreckt sich auf die Bestimmung des Rohrquerschnittes und der Drucke, die bei verschiedenen Lagen des Laufgewichtes am Hebel durch den Stempel auf den gepreßten Graphit ausgeübt werden. Die Bestimmung des Rohrquerschnittes *q* erfolgte durch die Ausmessung des Innenvolumens und der Länge des ausgewählten gleichmäßigen Rohres. Es ergab sich: 10,00 cm³ füllen ein Rohr von 24,05 cm Länge, woraus:

$$q = \frac{10,00}{24,05} = 0,416 \text{ cm}^2$$

Der in horizontaler Lage befindliche unbelastete Hebel drückt auf den Stempef mit dem Gewicht von 6,0 kg. Dieses Gewicht sowie das Gewicht des jeweils belasteten Hebels wurde durch das Ausbalancieren mit der gewöhnlichen Dezimalwage bestimmt. Es ergab sich hierbei eine ganz gute Übereinstimmung mit den Zahlen, welche sich aus den Abständen der Hebelarme vom Stützpunkt und den angewandten Belastungsgewichten errechneten. Den durch die Gewichtsbelastung auf dem im Rohr zusammengepreßten Graphit sich ergebenden Druck in Atmosphären erhält man natürlich durch die Division der Belastung, ausgedrückt in kg, durch den Querschnitt *q* in cm². Die angewandten Gewichte und Preßdrucke sind in folgender Tabelle I verzeichnet.

Tabelle I.

Hebelbelastung:	unbelastet	1 kg auf 1. Tlg.	1 kg auf 4. Tlg.	4 kg auf 1. Tlg.	4 kg auf 2. Tlg.	4 kg auf 3. Tlg.	4 kg auf 4. Tlg.	4 kg auf 5. Tlg.
Gewicht in kg:	6,00	13,56	23,64	36,00	51,00	62,62	75,83	89,41
Druck in at:	14,5	32,7	57,0	86,8	123,0	151,0	182,8	215,5.



Bei der Ausführung der Messungen hat es sich als nötig herausgestellt, den Graphit in ganz kleinen Portionen ins Rohr einzuführen und jede Portion unter jeweiligem Drucke zu pressen. Erst dann, als die einzelnen Portionen nur Säulen von wenigen Millimeter Höhe im Rohr bildeten, konnte man eine gleichmäßige Pressung einer Graphitsäule von mehreren Zentimeter Höhe erreichen, was sich durch nur geringe Schwankungen der gefundenen Widerstandswerte kundgab.

Durch das oftmalige Herausnehmen und Wiedereinsetzen des Stempels, das portionsweise Einfüllen des Rohres, das Auf- und Niederschrauben des Handrades bis zur Wiedereinstellung des Hebels in horizontaler Lage, gestalteten sich die Versuche etwas zeitraubend und monoton. Ein besonderer Zeitaufwand ist bei den Widerstandsmessungen an Graphit durch folgenden Umstand bedingt. Die Messingstempel, zwischen welchen der Graphit im Glasrohr eingepreßt wird, sind unvergleichlich bessere Leiter als der Graphit — besonders wenn er nur unter schwachem Preßdruck steht. Die Entwicklung der Jouleschen Wärme erfolgt also hauptsächlich im Graphitleiter. Da das in einem Holzklotz eingekittete dickwandige Glasrohr eine verhältnismäßig gute Wärmeisolation bietet, so kann sich der im Rohr eingeschlossene Graphit selbst bei schwachem Stromdurchgang merklich erhitzen. Nun besitzt aber Graphit einen erheblichen (positiven) Temperaturkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit, so daß durch eine geringe Erhitzung ein viel zu niedriger Wert des spezifischen elektrischen Widerstandes des Messungsobjektes sich ergeben kann. Man darf also den Strom nicht dauernd, sondern in möglichst kurzen Stößen und mit der Beobachtung von Pausen durch den Graphit schicken, damit der eventuell erwärmte Graphit wiederum auf die Zimmertemperatur kommt, bei der die Messungen ausgeführt wurden.

Es wurde nach der Tastmethode gearbeitet und der Strom durch den Graphit jedesmal nur innerhalb eines Bruchteils der Sekunde lang geschickt. Die Tastflächen müssen einen möglichst guten Kontakt geben und sind gut amalgamiert zu halten. Es ist vorteilhaft, die in Berührung mit Graphit stehenden Kontaktflächen der Messingstempel auch zu amalgamieren. Soweit möglich, waren die nicht oft zu lösenden Verbindungen der Leitungen miteinander verlötet. Es hat sich nämlich schon bald nach den ersten Orientierungsversuchen gezeigt, daß die Ursache der größeren Schwankungen der erhaltenen Werte nicht in der Inkonstanz des spezifischen Widerstandes von Graphit oder in der schlechten Definiertheit des Preßdruckes, sondern immer in mangelhaftem Kontakt an irgend einer Stelle der Anordnung zu suchen war. Nach der Beseitigung des Mangels war der erhaltene Widerstandswert auch unter kleinstem Druck bei gegebener Säule vollkommen konstant. Ich kann mich somit der Meinung von Professor K. Arndt nicht anschließen, daß der Übergangswiderstand des Graphits unterhalb 50 at so schwankend sei, daß die Messungen in diesem Bereich zu ungenau würden[7]). Allerdings ist, wie oben bemerkt, der elektrothermische Effekt infolge des höheren spezifischen Widerstandes des schwach gepreßten Graphits stärker als bei kräftiger Pressung, und die durch die Temperatursteigerung bedingten Schwankungen sind unter 50 at und mehr Druck kleiner.

Die Messungen selbst bestehen in der Bestimmung der Höhe h der Graphitsäule von bekanntem Querschnitte q und des dieser Höhe entsprechenden elektrischen Widestandes w unter dem jeweilig herrschenden Preßdruck. Der spezifische Widerstand ϱ des Graphits, bezogen auf den Würfel von 1 cm Seitenlänge, ergibt sich dann aus der Beziehung:

$$\varrho = w \cdot \frac{q}{h}.$$

Die Bestimmung der Höhe h der Graphitsäule im Rohr erfolgte durch die Messung der Differenz derjenigen Höhen, in welchen der horizontale Hebelarm über dem Holzklotz vor und nach der Einführung des Graphits sich befand, und zwar durch die direkte Ablesung bis 1 mm und Schätzung bis 0,1 mm. Die Bestimmung des elektrischen Widerstandes w der Graphitsäule erfolgte nach der üblichen Wheatstoneschen Brückenanordnung mit 1 m langem Widerstandsdraht. Als Null-Instrument diente ein empfindliches Galvanometer. Den Strom lieferte ein Bleiakkumulator. — Bei den durch die Apparaturdimensionen bedingten Verhältnissen war es bequem möglich, jedesmal den Widerstand einer ca. 5 cm hohen Graphitsäule unter einem bestimmten Preßdruck zu messen und in der über 20 cm langen Glasröhre vier Messungen unter demselben Druck zu machen. Die Meßgenauigkeit würde bei größerer Säulenhöhe höher als bei der ca. 5 cm langen Säule sein, aber die Definiertheit des Preßdruckes war bei kleinerer Säulenhöhe größer. Die relative Definiertheit des Preßdruckes war bei schwächeren Drucken kleiner als bei stärkeren. Aber auch unter stärkeren Preßdrucken verblieb noch eine systematische Fehlerquelle, wenn man den spezifischen Graphitwiderstand ϱ aus dem ganzen gemessenen Widerstand w und der ganzen gemessenen Graphitsäulenhöhe h berechnete, trotzdem der Ohmsche Widerstand der angewandten metallischen Leitungen zu vernachlässigen war. Zur Illustration sei hier ein Beispiel angeführt.

Zur Messung gelangt eine Sorte Madagaskargraphit unter 151 at Preßdruck. Es werden folgende Zahlen erhalten: (siehe nächste Spalte.)

Man sieht, daß mit steigender Säulenhöhe der erhaltene Wert des spezifischen Graphitwiderstandes anfangs rapid, und dann langsamer fällt, und dieselbe Erscheinung tritt — wenn auch in ver-

	Gesamthöhe der Graphitsäule h	Gemessener Gesamtwiderstand w	Spezifischer Widerstand $\varrho = w \frac{q}{h}$
1.	2,44 cm	0,163 Ohm	0,0277 Ohm
2.	7,57 „	0,427 „	0,0234 „
3.	12,40 „	0,661 „	0,0221 „
4.	17,87 „	0,934 „	0,0217 „
5.	23,72 „	1,218 „	0,0213 „

schiedenem Maße — bei allen Messungen unter allen Preßdrucken auf. Die unvermeidlichen Messungs- und Beobachtungsfehler allein würden nur eine um einen mittleren Wert nach beiden Seiten schwankende Zahlenreihe ergeben. Es hat den Anschein, als ob der gemessene Gesamtwiderstand eine konstante Komponente enthält, die nicht durch den Ohmschen Widerstand der Graphitsäule bedingt ist. Da man hier nicht von kontaktelektrischen Erscheinungen, von der Erzeugung gegenelektromotorischer Kraft u. dgl. sprechen kann, so bleibt es nur übrig, anzunehmen, daß an den Kontaktstellen Messing-Graphit ein gewisser Übergangswiderstand herrscht. Zu seiner Eliminierung berechnet man den spezifischen Graphitwiderstand aus den Höhendifferenzen Δh und den entsprechenden Widerstandsdifferenzen Δw. Man bekommt aus den obigen Werten folgende Zahlen:

Δh	Δw	$\varrho = \Delta w \frac{q}{\Delta h}$
7,57 — 2,44 = 5,13 cm	0,427 — 0,163 = 0,264 Ohm	0,0213 Ohm
12,40 — 7,57 = 4,83 „	0,661 — 0,427 = 0,234 „	0,0201 „
17,87 — 12,40 = 5,47 „	0,934 — 0,661 = 0,273 „	0,0207 „
23,72 — 17,87 = 5,85 „	1,218 — 0,934 = 6.284 „	0,0201 „
	Mittel	0,0205 Ohm

Hier haben wir nicht nur die erwarteten unregelmäßigen Schwankungen der Einzelwerte um den Mittelwert, sondern noch eine viel bessere Übereinstimmung derselben untereinander als zuvor. Denselben Mittelwert erhält man natürlich auch direkt aus den obigen Zahlen h_5, h_1 und w_5, w_1. Die Einzelbestimmungen dienen nur zur Prüfung der Reproduzierbarkeit und der Sicherheit der erhaltenen Werte. Im angeführten Beispiel beträgt die größte Abweichung vom Mittelwert 4%, in einigen Fällen erreicht sie bis zu 10%, die Mittelwerte zweier unabhängigen Messungsreihen unter demselben Druck differieren aber nicht mehr als um 6—7%.

Wir sind jetzt imstande, den Übergangswiderstand zu ermitteln. Er bildet nämlich den Überschuß, den der gemessene Gesamtwiderstand w über den Ohmschen Widerstand der betreffenden Graphitsäule h beträgt. Beträgt nun der spezifische Widerstand des Graphits 0,0205 Ohm, so berechnen sich für den Übergangswiderstand folgende Einzelwerte in Ohm: 0,043; 0,056; 0,048; 0,051; 0,048; Mittel: 0,049. Berücksichtigt man nun, daß der Übergangswiderstand sich auf die beiden Berührungsflächen verteilt und nimmt man an, daß er der Kontaktfläche umgekehrt proportional ist, so berechnet sich hier der „spezifische Übergangswiderstand" zu 0,0102 Ohm pro cm^2, ist also sehr erheblich. Bei schlechtem Kontakt, z. B. wenn der Graphit nur lose um oder auf dem Leiter liegt, kann der Übergangswiderstand sehr wesentliche Beträge annehmen. Dieser Befund macht es verständlich, daß bei direkter Widerstandsheizung eines mit Graphit gefüllten Elektroofens die an den Graphit anstoßenden Kohlenelektroden so stark erhitzt werden können, daß sie schmelzen[8]). Vielleicht stoßen die freien Elektronen beim Übergang aus einem Leiter in einen anderen auch bei völliger Berührung derselben miteinander immer auf einen gewissen Widerstand. Der Übergangswiderstand wäre dann wenigstens zum Teil auch als Ursache davon anzusehen, daß die Legierungen eine geringere Leitfähigkeit aufweisen, als sie sich nach der Mischungsregel aus den Komponenten berechnet. Jedenfalls kann man durch die Differenzmessungen den beim Graphit auftretenden Übergangswiderstand ausschließen und man bedarf keiner Kunstgriffe zu seiner Verminderung[9]).

III. Messungsergebnisse an reinen Graphiten.

Um die Beantwortung der Frage nach der Leitfähigkeit des Graphits auf einer sicheren Basis zu gründen, erschien es zunächst nötig, möglichst reine (aschearme) Graphite zu wählen und außerdem sich nicht auf eine Art von zahlreichen vorhandenen Graphiten zu beschränken, sondern nach Möglichkeit verschiedene Graphitarten den Messungen zu unterwerfen. Von den zahlreichen ausgeführten Messungen seien hier nur einige typische Beispiele angeführt, welche aber genügen dürften, um ein Bild von den hier obwaltenden Verhältnissen zu geben. Zur Auswahl kommt sowohl künstlicher Graphit als auch Naturgraphit und zwar verschienenen Ursprungs — von Madagaskar, von Ceylon, von Bayern, von Böhmen —, von Natur aus sehr rein oder nach verschiedenen Methoden gereinigt. Sehr hochprozentige Graphite, die nachstehend unter Nr. 4 u. 6 angeführt sind, waren nach einem von mir in Gemeinschaft mit Herrn Direktor Max Langheinrich ausgearbeiteten elektrothermischen Verfahren gereinigt.[10]) Die Graphite unter 1, 2 und 7 waren mit Flußsäure nach einer Methode von der Firma Humann & Teisler gereinigt[11]). Der Elektrodengraphit III



stellt einen von Acheson Company hergestellten künstlichen Graphit[12]) dar. Die Kropfmühler Graphite 5 und 8 sind nach einer kombinierten hydromechanischen Aufbereitungsweise hergestellt. Die unten angeführten Graphite sind zum Teil sehr feinkörnig, geschlämmt, zum Teil mittelflinzig oder großflinzig. In der nachstehenden Tabelle II sind die erhaltenen Widerstandswerte, auf einen Graphitwürfel von 1 cm Seitenlänge bezogen, in Ohm ausgedrückt, angeführt.

Tabelle II.

Graphitsorte / at-Druck	14,5	32,7	57,0	86,8	123,0	151,0	182,8	215,5	a
1. Durch Seidensieb Nr. 100 gesiebter Madagaskar-Graphit, van Humann & Teisler, mit 94 % C	0,1310	0,0683	0,0436	0,0312	0,0251	0,0205	0,0185	0,0165	2,10
2. Geschlämmter Ceylon-Pudergraphit, mit 97 % C, gesiebt durch Seidensieb Nr. 160	0,0902	0,0530	—	0,0284	0,0232	0,0198	0,0182	0,0161	1,80
3. Künstlicher Acheson-Elektrodengraphit, fein gemahlen, „amorph“, mit 99 % C	0,0609	0,0420	0,0281	0,0234	0,0195	0,0174	0,0155	0,0129	1,38
4. Dichter „amorpher“ böhmischer Graphit, fein gemahlen und geschlämmt, mit 100 % C	0,0556	0,0347	0,0253	0,0202	0,0174	0,0154	0,0141	0,0126	1,10
5. Feingemahlener Kropfmühler Puder-Graphit, mit 90 % C, gesiebt durch Seidensieb Nr. 160	0,0550	0,0306	0,0200	0,0179	0,0149	0,0128	0,0122	0,0106	0,80
6. Kropfmühler Flinz I, mit 99 % C	0,0421	0,0238	—	0,0141	0,0119	0,0113	0,0098	0,0095	0,50
7. Großschuppiger Madagaskar-Flinz, von Humann & Teisler, mit 94 % C	0,0330	0,0182	0,0130	0,0119	0,0106	0,0092	0,0089	0,0084	0,35
8. Kropfmühler Großflinz, mit 94 % C	—	0,0150	0,0122	0,0102	0,0100	0,0084	0,0082	0,0081	0,25

Aus den Horizontalreihen der Tabelle sieht man, daß der spezifische Widerstand jeder gepreßten Graphitart mit dem steigenden Druck anfangs rapid und dann immer langsamer fällt. Das Fallen der Widerstandswerte bemerkt man auch in jeder vertikalen Spalte, nur kann man hier keinen besonderen „Gang“ des Fallens erkennen. Man sieht hieraus nur, daß jede Graphitsorte sich in ihrer Leitfähigkeit von allen anderen unter allen Preßdrucken unterscheidet, daß man gleichsam alle Graphite in eine „Leitfähigkeitsreihe“ einordnen kann. Es läßt sich sogar zeigen, daß die Stellung der betreffenden Graphitsorte in der „Leitfähigkeitsreihe“ quantitativ ausgedrückt werden kann.

Zur quantitativen Auswertung der erhaltenen Zahlen trägt man dieselben auf das Koordinatenpapier auf, wobei die Abszissen die Drucke in at, die Ordinaten die spezifischen Widerstände in Ohm darstellen. Verbindet man nun die einer Graphitsorte entsprechenden Punkte mit einem Kurvenzug, der unter der Berücksichtigung der Stetigkeit sich den Punkten möglichst gut anschmiegt[18]), so erhält man eine Kurvenschar, welche auf dem nachstehenden Diagramm (Fig. 2) in ausgezogenen Linien dargestellt ist. Die schwarzen Kreise stellen die gefundenen „Punkte“ dar. Wie nach früher Gesagtem zu erwarten, ist das Anschmiegen der Kurven an die Punkte bei kleineren Preßdrucken — bis 60 at — nur schlecht, bei höheren Drucken dagegen sehr gut. Es springt sofort in die Augen, daß die Kurven sich gegenseitig nicht schneiden, und daß die Differenzen der spezifischen Widerstände bei niedrigeren Drucken beträchtlich größer als bei höheren sind. Alle Kurven scheinen einem gemeinsamen Ordinaten-Endwert asymptotisch zuzustreben.

Um die Gesetzmäßigkeit, der die Kurven folgen, quantitativ-analytisch zu fassen, bildet man für jede

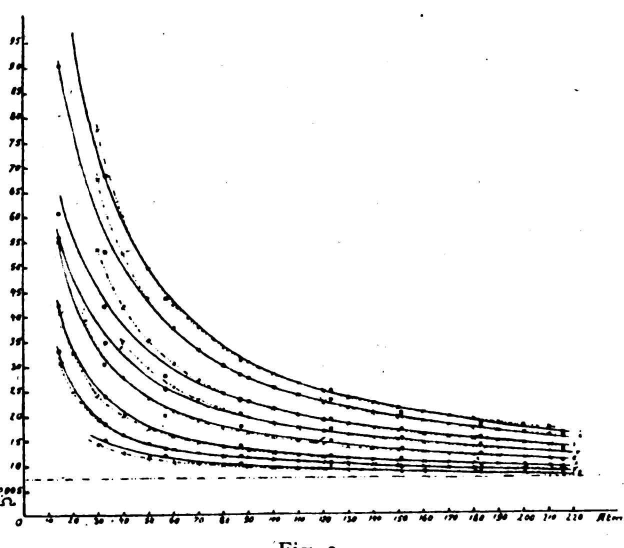


Fig. 2.

Kurve die Differentialquotienten $\frac{dy}{dx}$ für verschiedene x-Werte und sieht, ob und wie sie mit den letzteren zusammenhängen. Es seien hier einige Zahlen für die erste (obere) Kurve angeführt:

x	25	40	50	75 at
$-\frac{dy}{dx}$	0,00250	0,00110	0,00080	0,00035

x	110	150	200 at
$-\frac{dy}{dx}$	0,00022	0,00010	0,000055

Aus den zusammengehörigen Wertepaaren ersieht man, daß die Beziehung

$$-\frac{dy}{dx}x^2 = a = \text{const.} \quad \ldots \quad (1)$$

ziemlich genau erfüllt ist. Die Konstante a erhält für die entsprechenden Drucke folgende Werte:

1,56 1,76 2,00 1,97 2,20 2,25 2,20

Berücksichtigt man hier einerseits die bald zehnfache Änderung der Preßdruckwerte und fast 50fache Änderung der $-\frac{dy}{dx}$ Werte, und andererseits den Umstand, daß die Auswertung der handgezeichneten Kurve mit Unsicherheiten hehaftet ist, so wird man zugeben, daß die Konstanz der Größe a eine gute ist. Die Abweichungen der Einzelwerte vom Wert 2,10, welcher der Kurve am besten gerecht wird, sind — besonders bei höheren Preßdrucken — als nicht groß zu bezeichnen.

Nun kann man dieselben Überlegungen und Rechnungen mit jeder erhaltenen Kurve anstellen. Es zeigt sich, daß die Beziehung (1) für alle Kurven paßt, und daß nur die Größe a verschiedene — in der letzten Spalte der Tabelle II angeführte — Werte besitzt.

Nach der Integration des Ausdrucks (1) erhält man endlich die Kurvengleichung in expliciter Form:

$$y = \frac{a}{x} + b \ldots, \ldots \ldots \quad (2)$$

wo b Integrationskonstante ist. Der Wert der Konstante ergibt sich aus der Beziehung (2) für die oben besprochene Kurve bei entsprechenden obenangeführten x-Werten zu:

0,0050; 0,0067; 0,0080; 0,0079; 0,0077; 0,0074; 0,0069.

Man sieht auch hier, daß die Konstanz der Größe b eine gute ist, abgesehen von den größeren Abweichungen bei schwächeren Preßdrucken. Der passendste mittlere Wert der Größe b für die Kurve ist 0,0075.

Wenn nun aber die Größe a bei verschiedenen Kurven, wie aus der Tabelle II ersichtlich, recht verschiedene Werte annimmt, so bleibt der Wert der Größe b bei allen erhaltenen Kurven derselbe, um 0,0075 nur wenig schwankend: so für die Kurve 2 0,0076, Kurve 3 0,0075, Kurve 4 0,0073 usw. Somit kann man die Beziehung (2) in folgende Form kleiden:

$$y = \frac{a}{x} + 0{,}0075 \ldots \ldots \ldots \quad (2a)$$

wenn x in at, y in Ohm ausgedrückt wird. Dieser Ausdruck, welcher für alle erhaltenen Kurven paßt, stellt nun geometrisch eine Hyperbelschar dar mit gemeinsamen Asymptoten: $x = 0$ und $y = 0{,}0075$. Wie gut diese Formel den tatsächlich gefundenen Verlauf der Kurven wiedergibt, ersieht man aus der engen Anpassung der ausgezogenen gemessenen Kurven an die betreffenden gestrichelten, welche nach der Gleichung (2a) unter Einsetzung der in der Tabelle II angeführten a-Werte berechnet sind. Aus den oben auseinandergesetzten Gründen sind die Abweichungen der aus den Messungsversuchen erhaltenen Kurven von den berechneten bei schwächeren Preßdrucken größer als bei stärkeren, wo die entsprechenden Kurven praktisch zusammenfallen. Da in die Formel (2a) nur eine individuelle Konstante a eingeht, genügt zur vollkommenen Definierung der ganzen Kurve eine einzige zuverlässige Messung des spezifischen Widerstandes unter bekanntem Preßdruck.

Die physikalische Bedeutung der Konstanten a und b ist nun aus der Formel (2) ohne weiteres ersichtlich: b ist der gemeinsame Endwert, dem der spezifische Widerstand der Graphite zustrebt, wenn sie unendlich hohem Preßdruck ausgesetzt werden. Diesen Endwert des spezifischen Graphitwiderstandes, der von der Graphitart unabhängig ist, kann man schlechterdings als spezifischen elektrischen Widerstand des reinen Graphits bezeichnen. Wegen der Kleinheit von b läßt sich a sehr angenähert dem Werte des spezifischen Widerstandes gleichsetzen, den die betreffende Graphitart unter dem Preßdruck = 1 at zeigt. Genau genommen, muß man von diesem Wert b abziehen. Da die Größe a für jede Graphitart einen eigenen, diese Art gleichsam charakterisierenden Wert besitzt, kann sie als der Widerstandskoeffizient des betreffenden Graphits bezeichnet werden. Je kleiner dieser Koeffizient ist, desto besseren Leiter repräsentiert die betreffende Graphitsorte. Wie man aus der letzten Spalte der Tabelle II ersieht, gehören die bayrischen Graphite zu den bestleitenden Graphiten. Ihr Widerstand ist schon unter verhältnismäßig schwachem Preßdruck nicht weit vom Grenzwert entfernt.

Der Widerstandskoeffizient hängt u. a. in sehr erheblichem Maße von der Schuppengröße der betreffenden Graphitsorte ab. Ceteris paribus ist er desto geringer, je größer die Schuppen sind. Als Illustration dazu können die in der Fig. 2 unter 1 und 7 angeführten Kurven dienen, welche die Messungsresultate an ein und demselben Madagaskargraphit mit 94% C-Gehalt wiedergeben, nur mit dem Unterschied, daß der großschuppige (mit Schuppen von ca. 1 mm^2) Graphit 7 in einer Achatschale zerkleinert und der Messung der durch das Seidensieb Nr. 100 gesiebte Kleinflinz unterzogen wurde; diese Messungsreihe ist in der Kurve 1 dargestellt. Man sieht also, daß die Reinheit (der Aschengehalt) des Graphits keine eindeutige Rolle bei seiner Leitfähigkeit spielt. So leitet z. B. eine Sorte Kropfmühler Pudergraphit mit 85% C ebensogut, wie Acheson-Elektrodengraphit mit 99% C. Daß aber die Schuppengröße nicht allein für die Größe des Widerstandskoeffizienten maßgebend ist, ersieht man schon daraus, daß z. B. der fein gemahlene Graphit 2 einen höheren Widerstandskoeffizienten als der noch viel feiner gemahlene und geschlämmte Graphit 4 besitzt. Die Dichtigkeit, d. h. das scheinbare spezifische Gewicht des gepreßten Graphits bestimmt nicht einmal die Reihenfolge, in welcher sich die a-Werte einordnen lassen, obwohl im großen ganzen die dichter preßbaren Graphite bessere Leiter sind — d. h. niederere Widerstandskoeffizienten besitzen.



Es ist also die „Beschaffenheit“ des Graphits, die die Höhe des Widerstandskoeffizienten bestimmt. Man kann sich von ihr folgendermaßen eine Vorstellung machen. Die auf- und nebeneinanderliegenden Graphitschuppen berühren sich natürlich nicht in allen Punkten ihrer aneinander gekehrten Oberflächen. Ein gewisser Anteil des Gesamtvolumens wird auch unter einem bedeutenden Druck nicht mit Graphit ausgefüllt und trägt zur elektrischen Leitung nicht bei. Theoretisch gesprochen, werden die Graphitteilchen nur unter unendlich hohem Druck so miteinander in Berührung gebracht, daß keine Zwischenräume mehr bleiben und das ganze Volumen vom Graphit ausgefüllt wird. Dann erst zeigt sich der dem Graphit als solchem zukommende spezifische elektrische Widerstand = 0,0075 Ohm. Nimmt man nun an, daß die Berührung der Graphitteilchen untereinander dem Preßdruck proportional ist, so erhält man für die Abhängigkeit des spezifischen Graphitwiderstandes vom Druck eine Beziehung, welche durch den Ausdruck (2a) gegeben ist. Diese Vorstellung erklärt uns, warum unter gleichem Preßdruck der großschuppige Graphit im allgemeinen besser als der kleinschuppige leitet: je größer die Schuppen sind, desto geringer ist der prozentuale Raumanteil, welcher den Strom nicht durchläßt. Wäre die Schuppe von 1 cm^3 Größe oder könnte man den spezifischen Widerstand einer einzigen Graphitschuppe bestimmen, so würde man ihn auch unter dem Druck = 0 bei allen Graphiten zu 0,0075 finden. Ein weicher, leicht zerreibbarer Graphit, der auch seine eigene Schuppenoberfläche „schmiert“, kann auch bei kleinerer Schuppengröße besser als harter großschuppiger Graphit leiten, wie uns die Tabelle II und Fig. 2 durch die Kurven 1 und 5 zeigt.

Da der Graphit den chemischen Einflüssen gegenüber außerordentlich widerstandsfähig ist und durch sie seine Beschaffenheit kaum geändert wird, so ist es denkbar, daß die chemische Reinigung — z. B. mit Flußsäure — eines schon an sich ziemlich reinen Graphits keine wesentliche Änderung seines Widerstandskoeffizienten herbeiführt. Es ist z. B. denkbar, daß ein 90%iger Graphit innerhalb der Messungsfehler dieselbe Leitfähigkeit besitzen wird wie der daraus bis zur vollen Reinheit gebrachte Graphit, soweit die Schuppengröße dieselbe bleibt. Das scheint tatsächlich der Fall zu sein. Selbst der elektrothermische Reinigungsprozeß, wobei der Graphit mehrere Stunden lang einer Temperatur von 2500° ausgesetzt wird, vermochte in meinen Versuchen keine über die Messungsfehler hinausgehende Herabsetzung seines Widerstandskoeffizienten herbeizuführen.

Man sieht also, daß einerseits zwei Graphite — z. B. mit 90 und 100% C-Gehalt genau denselben Widerstandskoeffizienten haben, als andererseits zwei Graphite mit demselben Kohlenstoffgehalt, aber verschiedenen Schuppengrößen, ganz verschiedene Widerstandskoeffizienten besitzen können. Daß die Reinheit des Graphits keine ausschlaggebende Rolle spielt, wurde schon von K. Arndt in seiner zitierten Arbeit festgestellt. — Die von ihm unter 125 at Preßdruck erhaltenen Werte[14]) für einige Graphitsorten stellen nur einen Vertikalschnitt des Bildes dar, welcher nur die Reihenfolge angibt, in welcher sich die Leitfähigkeiten der untersuchten Graphitsorten einordnen lassen. Den höchsten spezifischen Widerstand von 0,0192 Ohm weist ein natürlicher Graphit L mit 30% Aschengehalt auf, dessen Schuppengröße und Ursprung nicht näher bezeichnet wird, den kleinsten — von nur 0,0062 Ohm — ein nach Arndtscher Anregung hergestellter künstlicher Graphit mit nur 0,3% Aschengehalt. Der letztere Wert scheint etwas zu niedrig auch unter der Berücksichtigung, daß der obige Grenzwert = 0,0075 um einige Prozent unsicher ist.

IV. Messungsergebnisse an Graphitmischungen.

Daß man stark mit nichtleitenden Stoffen (Metalloxyde, „Asche“ u. dgl.) verunreinigte Graphite nicht in eine Reihe mit den reinen stellen kann, ist schon oben bemerkt. Man nimmt bei den stark aschenhaltigen Graphiten (von 15% und mehr) Abweichungen von der oben angeführten Gesetzmäßigkeit wahr, die über die Messungsfehler hinausgehen.

Zur Prüfung des Verhaltens von Graphitmischungen habe ich nun einige Graphite mit — praktisch nichtleitendem — feingemahlenem Braunstein in verschiedenen Verhältnissen gemischt und die spezifischen Widerstände der Mischungen bei der Zimmertemperatur und unter den in nachstehender Tabelle III angeführten Preßdrucken gemessen. Als „Verunreinigungs“-Gemengstoff wurde Braunstein gewählt, weil gerade solche Mischungen hohes praktisches Interesse haben. Es seien hier drei Messungsserien angeführt, welche mit den Mischungen von in der Tabelle II angeführten Pudergraphiten 2, 4 und 5 angestellt waren. Bei der Herstellung von Mischungen wurden keine Operationen oder Vorrichtungen (wie Kugelmühel u. dgl.) benützt, welche die Beschaffenheit oder die Korngröße des Graphits oder des Braunsteins verändern könnten. Die beiden Bestandteile wurden mit freier Hand sehr lange und sorgfältig auf einem Blatt Papier gemischt, bis man annehmen konnte, daß die Mischung homogen geworden ist. Dem Graphit wurden je 50, 100, 200% MnO_2 zugemischt. Die an den Mischungen ausgeführten Messungen ergaben Werte, deren Zusammenstellung sich in folgender Tabelle III findet.

Aus dieser Tabelle sieht man zunächst, daß, wie zu erwarten, mit steigendem Braunsteingehalt der Mischung ihr spezifischer Widerstand unter jeweiligem Druck steigt. Man erkennt auch, daß



Tabelle III.

Mischung	Druck in at 14,5	32,7	86,8	123,0	151,0	215,5	a'	b'	α
Ceylon Puder, 97 % C									
gemischt m. 50 % MnO_2	—	0,0645	0,0353	—	0,0245	0,0200	2,22	0,0092	0,23
„ „ 100 % „	—	0,0954	0,0431	—	0,0322	0,0250	2,81	0,0117	0,56
„ „ 200 % „	—	0,1280	0,0607	—	0,0417	0,0331	3,85	0,0161	1,14
Dichter böhmischer Graphit m. 100 % C									
gemischt m. 50 % MnO_2	—	0,0402	0,0263	0,0219	0,0204	0,0174	1,49	0,0101	0,35
„ „ 100 % „	—	0,0605	0,0361	0,0300	0,0276	0,0236	2,00	0,0137	0,82
„ „ 200 % „	—	0,1020	0,0557	0,0473	0,0420	0,0362	3,15	0,0215	1,86
Kropfmühler Pudergraphit m. 90 % C									
gemischt m. 50 % MnO_2	0,0632	0,0354	0,0224	—	0,0167	0,0145	0,92	0,0106	0,32
„ „ 100 % „	0,0912	0,0606	0,0320	—	0,0238	0,0213	1,51	0,0141	0,88
„ „ 200 % „	—	0,1060	0,0540	—	0,0445	0,0398	3,15	0,0215	2,42

diese Steigerung nicht für alle Graphite gleich und auch der Menge von Braunstein nur annähernd proportional ist. Um ein genaues Bild von den hier obwaltenden Verhältnissen zu gewinnen, trägt man die erhaltenen Werte wie bei der Fig. 2 aufs Koordinatenpapier auf. Man erhält Kurven, die den Verlauf des spezifischen elektrischen Widerstandes der Mischungen mit dem Preßdruck veranschaulichen. Zum Vergleich sind in den nachstehenden Figuren 3, 4, 5 auch

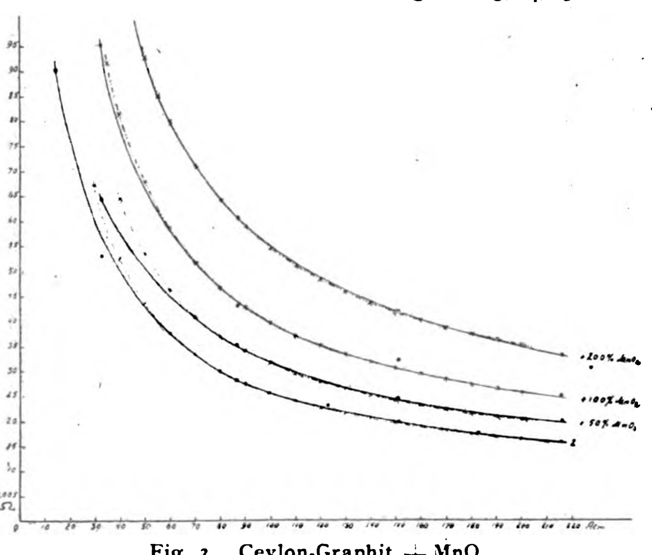


Fig. 3. Ceylon-Graphit + MnO_2.

die Kurven für reine Graphite eingetragen. Fig. 3 gibt die Verhältnisse bei den Mischungen von Ceylon-Graphit, Fig. 4 von böhmischem dichten Graphit, Fig. 5 von Kropfmühler 90 %-Puder-Graphit wieder.

Wie man sich leicht auf oben beschriebene Weise überzeugen kann, bleibt der Verlauf der Kurven hyperbolisch, man sieht aber sofort, daß die ein und demselben Graphit zugehörigen Mischungskurven nicht mehr einem gemeinsamen Ordinatenwert zuzustreben scheinen, sie verlaufen mehr „parallel" zueinander. Schon hieraus ist es offensichtlich, daß die Formel (2a) hier ihre Gültigkeit verliert. Der Zusammenhang des spezifischen Widerstandes der Mischung mit dem entsprechenden Preßdruck ergibt sich nun daraus,

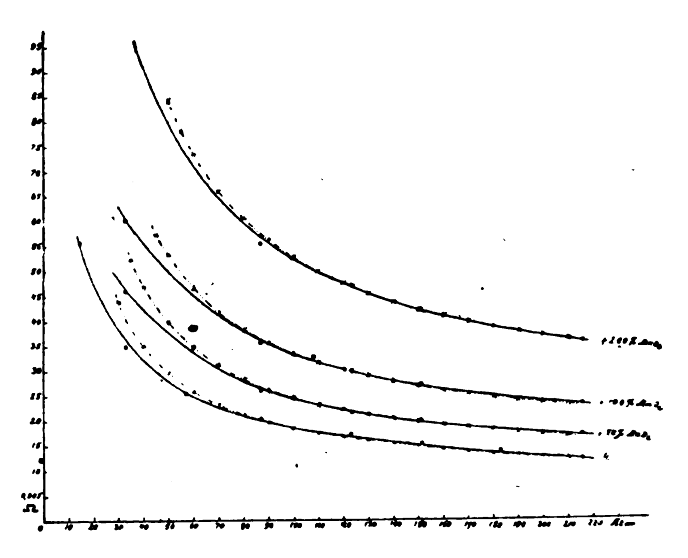


Fig. 4. Böhmischer Graphit + MnO_2.

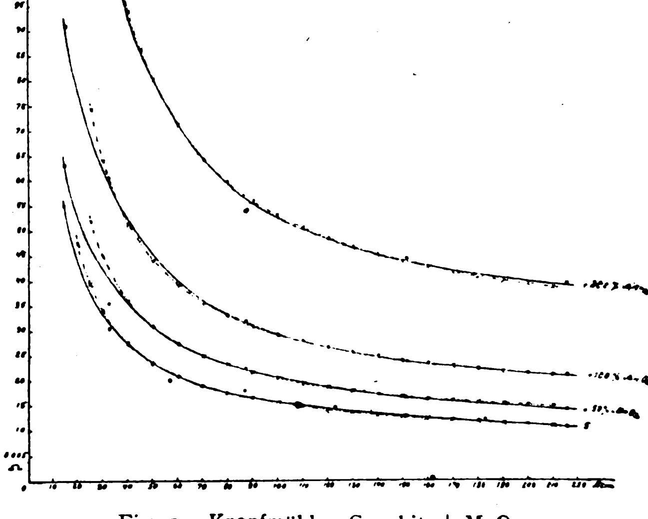


Fig. 5. Kropfmühler Graphit + MnO_2.

daß, wie man bald erkennt, das Verhältnis zwischen den ein und demseben Abszissenwert zugehörigen Ordinatenwerten einer beliebigen Mischungskurve einerseits und der Kurve für den entsprechenden reinen Graphit andererseits vom Druck unabhängig und konstant ist. Wenn man dieses Verhältnis mit $(1 + \alpha)$ bezeichnet, wo α sinngemäß nur positiv sein kann, so kann man den obigen Befund in folgende Formel kleiden:

$$y = \left(\frac{a}{x} + b\right)(1 + \alpha) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

wo y den spezifischen elektrischen Widerstand der Mischung und x den Preßdruck, unter welchem die Mischung steht, bedeutet. Um der Formel einen Ausdruck zu geben, der sich am besten mit dem früheren vergleichen läßt, kann man schreiben:

$$y = \frac{a'}{x} + b' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3a)$$

wobei $a' = (1 + \alpha) a$ und $b' = (1 + \alpha) b$ ist. Die Werte für a', b' und α sind in den letzten 3 Spalten der Tabelle III angeführt.

In der Formel (3) kommt der Einfluß jeder Komponente der Mischung deutlich zum Ausdruck. Während der Widerstandskoeffizient a die Neigung der Kurve unter bestimmtem Druck charakterisiert, wobei diese Neigung desto größer, je größer a ist, bestimmt das Zusatzglied $(1 + \alpha)$ den höheren Verlauf der Mischungskurve. Man kann es passend als Mischungsfaktor bezeichnen. Schon die über 15 $^0/_0$ Asche enthaltenden Graphite weisen genügend hohen Wert von α auf, der die Graphitmischungen charakterisiert.

Wie gut diese Formel die Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes der Mischungen vom Preßdruck wiedergibt, ersieht man aus dem engen Anschmiegen der gestrichelten berechneten Kurven an die ausgezogenen experimentell gefundenen. Hier genügt aber zur Angabe des ganzen Kurvenverlaufes nicht mehr die Bestimmung eines Punktes auf dem Diagramm. Man bedarf zur eindeutigen Definition des Kurvenverlaufes der Mischung noch der Angabe des Kurvenverlaufs des betreffenden reinen Graphites, welcher zur Mischung Verwendung fand. Die Grundlage zur Kenntnis der spezifischen Widerstände der Graphitmischungen bleibt also die Kenntnis des Widerstandskoeffizienten des betreffenden reinen Graphits selber, weil man im analytischen Ausdruck für den spezifischen Widerstand der Mischung mit zwei individuellen Konstanten a und α zu tun hat.

Zum angeführten Ausdruck (3) der Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes der Graphitmischungen vom Preßdruck x gelangt man auf Grund der Weiterentwicklung der Vorstellung, daß nicht die ganze Volumeinheit mit den sich vollkommen berührenden Graphitteilchen erfüllt ist, sondern nur ein Teil davon, und daß die Berührung dem Preßdruck proportional ist.

Der Zusatz eines pulverförmigen Nichtleiters verhindert die Berührung der Graphitteilchen untereinander nach der Maßgabe der Feinkörnigkeit und der Höhe des Zusatzes. In demselben Maße muß auch der spezifische Widerstand der betreffenden Mischung unter jeweiligem Druck steigen. Diese Steigerung ist nun vom Druck unabhängig, und der Grenzwert des spezifischen Widerstandes wächst auch mit.

Aus dieser Überlegung folgt, daß feinere, weichere, leicht zerreibbare Graphite auch bei demselben Zusatz an Nichtleitern nicht so großes Anwachsen des spezifischen Widerstandes zeigen werden als großschuppige und härtere Sorten. Wie die Messungen lehren — z. B. beim Ceylon-Graphit sehr ausgesprochen —, braucht nicht einmal eine Proportionalität zwischen dem Widerstandsanwachsen und der beigemengten Nichtleitermenge zu bestehen. Dieser Umstand kann nur so verstanden werden, daß die Teilchen des beigemengten Nichtleiters durch den Mischprozeß mit Graphit überzogen werden und somit quasi selbst zur Leitung beitragen. Eine zu weit getriebene Mahlung des Braunsteins ist für die Leitfähigkeit der Mischung abträglich, weil dann die Berührung der Graphitteilchen untereinander bei demselben Gewichtsprozentsatz an Braunstein herabgemindert wird. Es hat sich z. B. bei einem Versuch mit 300 $^0/_0$ Braunsteinzusatz zu einer Pudersorte gezeigt, daß durch die Mahlung der Mischung in der Kugelmühle der Widerstandskoeffizient der Mischung a' um das Doppelte und mehr hinaufkommen kann, was dadurch erklärlich wird, daß der Braunstein sich viel leichter als der Graphit vermahlen läßt. Die feinsten Braunsteinteilchen legen sich zwischen die Graphitschuppen und verhindern den Stromdurchgang zwischen denselben. Die praktische Folgerung für die Herstellung der Leclanché-Elemente ist daraus die, daß man — unbeschadet des höheren Widerstandskoeffizienten a des feineren reinen Pudergraphits — einen feingemahlenen Pudergraphit verwendet, weil — besonders bei starkem Braunseinzusatz — dieser Widerstandsvergrößerung eine mehr als kompensierende Widerstandsverkleinerung durch den kleinen α-Faktor gegenübersteht. Durch das starke Zusammenpressen der Depolarisationselektrode kann man hierbei noch etwas gewinnen. Die für die Praxis besten Verhältnisse müssen an Hand dieser Ergebnisse natürlich in der Praxis selbst aufgefunden werden.

Aus den oben angeführten Diagrammen Fig. 3, 4 und 5 sieht man noch, daß es wohl möglich ist, daß ein reiner Graphit unter schwachem Preßdruck schlechter als ein anderer aschenreicher oder mit Braunstein vermischter Graphit unter demselben Druck leitet, bei stärkerem Druck kann — bei genügend starkem muß — jedoch

das Verhältnis sich umkehren, und der reine Graphit muß besser als der vermengte leiten. So z. B. ersieht man aus den Fig. 3 und 4, daß bis 155 at Druck der reine Ceylon-Graphit schlechter als eine Mischung von böhmischem gereinigtem 100%igem Graphit mit 50% Braunstein, über 155 at dagegen besser als diese leitet. Man sieht hieraus, daß man nicht ohne weiteres aschenreiche Graphite mit den reinen unter nur einem Preßdruck vergleichen darf. Wie man weiter aus den Diagrammen entnehmen kann, ist die Änderung des spezifischen elektrischen Widerstandes sowohl des reinen Graphits als seiner Mischung mit dem Druck desto größer, je höher der Widerstandskoeffizient a ist. Das starke Zusammenpressen kann also nur bei Graphiten mit hohem Widerstandskoeffizienten von Vorteil für die Leitfähigkeit sein. Je feinerkörnig also die betreffende Graphitsorte, welche einen möglichst guten Leiter — für sich allein oder in der Mischung — abgeben soll, desto höher muß im allgemeinen der Preßdruck sein, um das erreichbare Maximum der Leitfähigkeit zu erzielen. Bei den Graphiten mit niedrigem Widerstandskoeffizienten dagegen wird man durch übermäßige Drucksteigerung nichts Wesentliches mehr erreichen.

Zur Beantwortung mancher anderer praktischen Teilfragen müssen die Messungen der Widerstände der angewandten Graphite oder die Kenntnis ihrer Widerstandskoeffizienten, sowie der Mischungsfaktoren vorliegen, was auf oben beschriebenem Wege sich bequem gewinnen läßt.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine Apparatanordnung beschrieben, welche den spezifischen elektrischen Widerstand des gepreßten Graphits unter variablem bekanntem Druck zu messen gestattet.

2. Es wird gezeigt, daß bayrischer Graphit zu den bestleitenden Graphitarten gehört.

3. Der spezifische Widerstand des gepreßten reinen (aschearmen) Graphits nimmt mit steigendem Druck nach einem hyperbolischen Gesetz ab.

4. Die Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes vom Druck wird bei jeder Graphitsorte durch ihren individuellen Widerstandskoeffizienten a charakterisiert, welcher von der Beschaffenheit des Graphits abhängt.

5. Alle reinen (aschearmen) Graphite streben unter wachsendem Preßdruck einem gemeinsamen spezifischen Widerstand von 0,0075 Ohm zu.

6. Die Vorstellung von der unvollkommenen gegenseitigen Berührung der Graphitteilchen miteinander und die Annahme, daß diese Berührung dem Druck proportional ist, führt zum experimentell gefundenen allgemeinen Ausdruck der Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes y in Ohm des Graphits vom Preßdruck x in at:

$$y = \frac{a}{x} + 0{,}0075.$$

7. Aschenreiche und mit nichtleitenden Stoffen vermengte Graphite zeigen ebenfalls hyperbolischen Verlauf der Widerstand-Preßdruck-Kurven.

8. Mit steigendem Gehalt der Graphitmischung an nichtleitendem Zusatz nimmt der spezifische Widerstand der Mischung unter allen Drucken zu, wodurch ein „paralleler" Verlauf der Kurven bedingt wird.

9. Das Verhältnis der spezifischen Widerstände der Graphitmischung einerseits und des reinen angewandten Graphits andererseits unter demselben Druck bleibt für alle Drucke konstant.

10. Aus den Zusammenhängen, die sich ergaben, leiten sich verschiedene technisch wichtige Folgerungen ab.

Zum Schluß möchte ich der Direktion des Graphitwerkes Kropfmühl und besonders Herrn Direktor Max Langheinrich für die Förderung der Versuche und seine wertvollen Ratschläge bei der Abfassung dieser Mitteilung bestens danken.

Kropfmühl, im April 1922.

(Eingelaufen 27. April 1922.)

1) 4. Aufl. 1912, S. 1079. — 2) Bd. II, S. 355. — 3) Bd. II, S. 315. — 4) Ch.Z. 1017/19 (1916); C. **1**, 456 (1917). — 5) Z.El.Ch. **23**, 165 (1917). — 6) Bei dem Bau der Apparatur, seiner Eichung, sowie bei der Einrichtung der ganzen Laboratoriumsabteilung erfreute ich mich der tatkräftigen Hilfe und geschickten Unterstützung unseres Elektromechanikers und Obermonteurs, Herrn Georg Freund, dem ich auch an dieser Stelle meinen Dank für seine Tätigkeit aussprechen möchte. — 7) K. Arndt, l. c. S. 1018, Fußnote. — 8) Siehe meine Mitteilung: „Über die Verflüssigung des Kohlenstoffes", Z.El.Ch. **27**, 58 u. ff. (1921). — 9) S. A. Stähler, Arbeitsmethoden, Bd. III, S. 279 (1914). — 10) Vom Graphitwerk Kropfmühl unter G. 47928 IV/12 i zum Patent angemeldet. — 11) D.R.P. 119592. — 12) U.S.A. Patent 568323. — 13) S. Ostwald-Luther, Physikochemische Messungen, 3. Aufl., Leipzig 1910, S. 28 u. ff. — 14) K. Arndt, l. c. S. 1018.

EIN MODELLAPPARAT FÜR DIE CHLORALKALIELEKTROLYSE MIT QUECKSILBERKATHODEN.

Von *A. von Antropoff.*

Die Chloralkalielektrolyse mit Quecksilberkathoden ist ein Prozeß, der in der Entwicklung der praktischen und theoretischen Elektrochemie eine so große Rolle gespielt hat, daß er im Unterricht der Elektrochemie seine Bedeutung immer beibehalten wird, auch wenn er in der Technik durch andere Verfahren verdrängt werden sollte.

Ich hoffe daher, daß die Beschreibung eines leicht herstellbaren und ganz aus Glas bestehenden Apparates, der geeignet ist, die technische Chlor-



alkalielektrolyse einem Auditorium vorzuführen und die Beobachtung aller Einzelheiten des Prozesses gestattet, manchem Fachgenossen willkommen sein wird. Der Apparat ist in Fig. 1 abgebildet[1]).

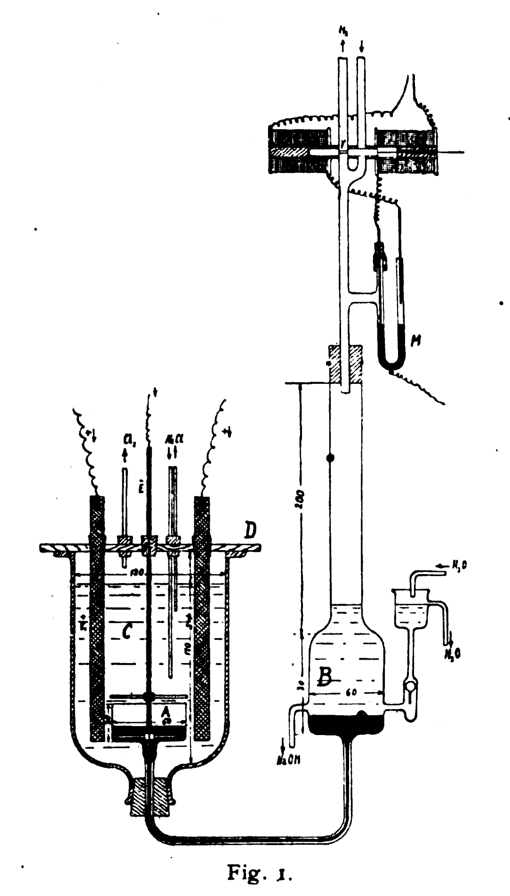


Fig. 1.

Eine umgekehrt aufgestellte Glasglocke *C* mit Tubus und abgeschliffenem Rand nimmt die Kochsalzlösung auf. Sie wird durch eine dicke Glasplatte *D* verschlossen, die mit 6 bis 8 nach oben etwas erweiterten Bohrungen von 12 bis 14 mm Durchmesser versehen ist. Eine Bohrung befindet sich in der Mitte. Die anderen sind im Kreise herum angeordnet. Das Kathodenquecksilber befindet sich in der Schale *A*. Die Zuleitung des Stromes erfolgt durch die Elektrode *E* — ein Glasrohr mit eingeschmolzenem Platindraht und Quecksilberfüllung. Sie wird in die mittlere Bohrung der Glasplatte mit einem Gummistopfen eingesetzt.

In 2 bis 4 Bohrungen werden Graphitanoden von 10 mm Durchmesser eingesetzt. Diese sind in der Höhe der Glasplatte konisch eingekerbt und hier zwecks gasdichten Abschlusses mit einem Stück Gummischlauch überzogen. Zur Stromzuführung sind die Bohrungen oben, in den Grapitanoden, mit Blei vollgegossen und in das Blei Kupferdrähte eingeschmolzen. In 3 weiteren Bohrungen der Glasplatte sind noch 3 Glasröhren mit Gummistopfen eingesetzt. Eine dient zur Ableitung des Chlors, ein mit einem Heber verbundenes Glasrohr zum Ablassen der Kochsalzlösung und das dritte Rohr zur Zuführung einer gesättigten Kochsalzlösung. Diese wird in einem erhöht stehenden Gefäß hergestellt, in dem sich festes Kochsalz befindet, indem die abgelaufene und teilweise verbrauchte Lösung von Zeit zu Zeit in das obere Gefäß übergeführt wird. So wie ein Strom von 1 bis 2 A eingeschaltet wird, tritt der Apparat in Tätigkeit.

Es würde sich aber das Quecksilber im Gefäß *A* mit Natrium sättigen, festes Natriumamalgam sich ausscheiden und sich an der Kathode Wasserstoff und Lauge bilden, wenn nicht das Quecksilber aus *A* fortwährend in das Gefäß *B* übergeführt und hier das Amalgam mit Wasser zersetzt werden würde. Dieses wird, wie es auch in der Technik geschieht, durch beständiges Hin- und Herfließen des Quecksilbers von *A* nach *B* und von *B* nach *A* bewirkt, und zwar erfolgt die Bewegung des Quecksilbers in unserem Apparat durch einen selbsttätig veränderlichen Gasdruck im Gefäß *B*. Hierzu dient das kleine oben aufgesetzte Quecksilbermanometer mit einem elektromagnetisch betriebenen Ventil. In jeden Schenkel des Manometers ragt ein verstellbarer Glasrohr-Platinkontakt. Das Ventil ist von der Art der Druckluftfernzünder an Gaslampen: Ein eiserner Zylinder hat in der Mitte eine Verjüngung und ist zwischen 2 Anschlägen aus Messing in einer Messinghülse frei beweglich. An den Zylinder ist auf einer Seite ein Draht angelötet, der durch eine Bohrung durch den einen Anschlag hinausragt. Der Draht ermöglicht es, das Spiel des Ventiles zu beobachten, was beim Inbetriebsetzen des Apparates sehr bequem ist. In der gezeichneten Stellung kann das Gas aus *B* entweichen, bis sich Atmosphärendruck eingestellt hat. In diesem Augenblick tritt links Kontakt ein, der rechte Elektromagnet wird erregt und das Ventil der Gasableitung geschlossen. Denken wir uns zunächst das rechts nebenbei gezeichnete Rohr dauernd geschlossen, so würde der Gasdruck in *B* durch den sich entwickelnden Wasserstoff steigen bis im Manometer rechts Kontakt entsteht und das Ventil wieder geöffnet wird. Tatsächlich steigt der Druck durch den sich entwickelnden Wasserstoff zu langsam. Es ist daher das zweite Rohr angebracht, das mit einer Druckluftleitung oder mit einem Wasserstrahlgebläse verbunden wird. Für einen regelmäßigen Gang ist es gut die Gasab- und -zuleitung durch Schraubenquetschhähne etwas abzudrosseln. Es ist jetzt leicht, die Platinkontakte im Manometer so einzustellen, daß Druckausgleich erfolgt, wenn gerade alles Quecksilber von *B* nach *A* hinübergetrieben ist und der Druck wieder zu steigen beginnt, wenn das Quecksilber in *A* gerade noch den Boden, oder die dicht über diesem befindliche Glasplatte bedeckt. Eine volle Periode dauert ungefähr 10 Sekunden. Die er-

wähnte Glasplatte wird vermittels einer Durchbohrung und eines Gummistopfens von dem Elektrodenrohr getragen und hat den Zweck, daß das Quecksilber stets am Rande des Gefäßes *A*, wo die Stromdichte und die Amalgamkonzentration am größten sind, ab- und zuströmt. Eine zweite Glasplatte ist in gleicher Weise über der Schale *A* angebracht, um zu verhindern, daß sich ablösende Graphitstücke auf das Quecksilber fallen und hier katalytisch eine Wasserstoffentwicklung begünstigen.

Im Gefäß *B* bringt man dagegen auf das Quecksilber Graphit- und Eisenstückchen, um eine katalytische Beschleunigung der Zersetzung des Amalgams und der Wasserstoffentwicklung zu bewirken.

In dieser Gebrauchsweise entspricht der Modellapparat am meisten der Wildermannzelle. Die Zersetzung des Amalgames in *B* kann jedoch auch durch eine Hilfselektrode erfolgen, so daß wir die verschiedenen in der Technik üblichen Schaltungen anwenden und in ihrer Wirkung zeigen können.

Schließlich ist am Gefäß *B* noch eine Vorrichtung angebracht, die es ermöglicht, kontinuierlich die gebildete Lauge abzuleiten und durch Wasser zu ersetzen. Dazu wird das Laugenabflußrohr mit einem Gummischlauch und Schraubenquetschhahn versehen, und dieser so eingestellt, daß die Lauge langsam abtropft. Im kleinen Behälter rechts wird durch langsam zulaufendes Wasser und einen Überlauf ein konstantes Niveau erhalten. Es tritt dann in das Gefäß *B* jedesmal Wasser ein, wenn das Wasser in diesem niedriger steht als im Zuflußbehälter und in *B* der Druckausgleich eingetreten ist. Steigt der Druck in *B*, so verhindert das Schwimmerventil ein Zurücktreten der Lauge in den Zuflußbehälter.

Der ganze Apparat ist auf einem Bunsengestell mit Hilfe eines Ringes, der das Gefäß *C*, und einer Klammer, die das Gefäß *B* hält, montiert.

Der in Betrieb gesetzte Apparat arbeitet kontinuierlich, wie ein technischer Betrieb. Die Kochsalzlösung wird im Kreislauf mit neuem Kochsalz gesättigt. Das Chlor wird am besten in einen Turm mit Kalk oder Lauge geleitet. In diesem Fall veranschaulicht er auch noch einen Chlorkalk- oder Hypochloritbetrieb. Gleichzeitig gewinnen wir Lauge und der Apparat kann sehr vorteilhaft zur Darstellung chemisch reiner, besonders chlorid- und kohlensäurefreier Natron- oder Kalilauge verwandt werden. Hierzu muß nur die Druckluft vor dem Eintritt in *B* von Kohlensäure befreit werden. Der entweichende Wasserstoff ist allerdings mit Luft vermischt.

Der arbeitende Apparat bietet ein sehr interessantes Schauspiel. Man kann an ihm nicht nur den normalen Verlauf der technischen Chloralkali-Elektrolyse, sondern auch alle gelegentlich auftretenden Krankheiten schön beobachten. So ist z. B. beim normalen Verlauf die Quecksilberfläche im Anodenraum blank und es findet Wasserstoffentwicklung nur an den Katalysatoren in *B* statt. Bei zu großer Stromdichte oder zu geringer Rührung des Quecksilbers treten dagegen in *A* bald Schollen von festem Amalgam und Wasserstoffentwicklung auf. Jederzeit können auch Proben der Gase, der Lösung oder des Quecksilbers zu Untersuchungen entnommen werden. Zur Untersuchung des Quecksilbers, bzw. Amalgames oder auch zur Entleerung des Apparates nach dem Gebrauch ist es empfehlenswert, am unteren Verbindungsrohr einen in der Figur nicht angegebenen Hahn anzubringen.

Karlsruhe, Technische Hochschule, Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie. Mai 1922.

(Eingelaufen: 16. Mai 1922.)

1) Einen Modellapparat von anderer Form haben M. Le Blanc und C. Cantoni beschrieben. Z.El.Ch. **11** 609 (1905).

AUSZUG AUS DEM BERICHT ÜBER DIE TÄTIGKEIT DES MATERIALPRÜFUNGSAMTS ZU BERLIN-DAHLEM IM BETRIEBSJAHRE 1920.

(1. April 1920 bis 31. März 1921.)

Aluminium ist sowohl im gewalzten als auch im gegossenen Zustande mehrfach auf seine mechanischen Eigenschaften untersucht worden, u. a. auch sogenanntes Hartaluminium und Aluminiumguß, der mit verschiedenen Zusätzen in Kokille und Sand gegossen zur Prüfung eingereicht wurde. Da in den vorliegenden Fällen die chemische Zusammensetzung der Materialien im Amt nicht ermittelt worden ist, diese aber in bezug auf den Vergleich der Eigenschaften mit Reinaluminium von ausschlaggebender Bedeutung ist, so wird von der Wiedergabe der gefundenen Ergebnisse der mechanischen Untersuchungen an dieser Stelle vorerst abgesehen. Es bleibt vorbehalten, die gefundenen Ergebnisse gelegentlich mit Zustimmung der Antragsteller in einer besonderen Arbeit zusammenzufassen und zu besprechen.

Ein Lötmittel für Aluminiumbleche wurde in der Weise auf seine Brauchbarkeit geprüft, daß aus einem Aluminiumblech von 2 mm Dicke Streifen von etwa 300 mm Breite und 100 mm Länge, von denen je zwei mit stumpfem, bzw. schrägem und überlapptem Stoß verschiedener Länge vom Antragsteller zusammengelötet wurden. Ausgeführt wurden Zugversuche, Biegeproben, bei denen die Blechoberfläche an der Lötnaht eingekerbt war, und Ausbreiteproben, bei denen die Lötstelle im Vergleich mit nicht gelötetem Blech in der Richtung der Naht nach beiden Seiten mit der Hammerfinne ausgebreitet wurde. Die Versuchsergebnisse waren folgende: (siehe Seite 301.)

Beim Biegen der Proben an der eingekerbten Lötstelle ging der Bruch teils längs der Lötnaht, teils quer durch dieselbe hindurch. Bei den Ausbreiteproben ließ sich das ungelötete Blech um etwa 200% ausbreiten, bis Randrisse auftraten; dies erfolgt an der Lötstelle bei 54 bis 188% Ausbreitung.

Zu Hochspannungsfernleitungen werden Aluminiumdrahtseile verwendet, von denen nach den Vor-



Zugfestigkeit	kg	kg/cm²	Verhältniszahlen ungel. = 100 gesetzt
Ungelötet	534	910	100
Stumpf gelötet	400	650	75
Schräg gelötet (Lötnaht 1,9 mm breit)	459	756	83
„ „ „ 3,6 „ „	413	684	75
„ „ „ 4,9 „ „	477	783	86
Überlappt „ 2,6 „ „	497	820	90
„ „ 4,7 „ „	513	840	92
„ „ „ 7,0 „ „	548	900	99

schriften des Verbandes Deutscher Elektrotechniker nachstehende Festigkeitswerte verlangt werden:

Seilquerschnitt mm	Drahtdurchmesser mm	Belatsung des Drahtes in kg, die 1 Minute getragen werden muß
25 (7 Drähte von 2,1 mm Durchmesser)	2,1 bis 2,2	60
35 (7 „ „ 2,5 „ „)	2,5 „ 2,6	85
120 (19 „ „ 2,8 „ „)	2,8 „ 2,9	105

Untersuchungen derartiger Drahtseile ergaben folgende Werte:

Seil	Querschnitt	Zahl und Durchmesser der Drähte	Bruchlast des Seiles	Festigkeit der Drähte			
				berechnet aus Seilversuchen		aus Zugversuch mit Drähten ermittelt	
Nr.	mm²		kg	kg	kg/cm²	kg	kg/cm²
1	117	19 Drähte von 2,8 mm Durchmesser	2020	106	1730	114 [1]	1840
2			2050	108	1750	126 [1]	2030
3			2120	112	1810	115 [1]	1890
4			2160	114	1850	111 [1]	1830
5			1910	101	1630	107 [2]	1760
6			2030	107	1730	100 [2]	1660
						112 [2]	1770
						126 [2]	2120
						120 [2]	1910

[1]) Aus Seil 3. [2]) Aus Seil 6.

Auch Aluminiumseile mit Stahldrahtseele, sogen. Stahlaluminiumseile sind in mehreren Fällen geprüft worden.

Wasserstandsgläser verschiedener Qualität von 17 bis 18 mm Durchmesser wurden 1. auf Widerstand gegen inneren Dampfdruck und 2. auf Verhalten bei plötzlicher Abkühlung geprüft. Zu 1. wurden die Rohre in der üblichen Weise in Wasserstandshähne eingebaut und allmählich steigendem Dampfdruck bis zum Bruch ausgesetzt, wobei das angesammelte Kondenswasser von Zeit zu Zeit abgelassen wurde; zu 2. wurden die Rohre, an einem Bindfaden hängend, in wagerechte Lage 1 Minute lang in Ölbäder von 190 und 225° C getaucht und darauf in Wasser von 10° C 1 Minute lang abgekühlt.

Sorte	Druckprobe		Abschreckprobe			
			Zahl der geprüften Rohre bei		Zahl der gesprungenen Rohre bei	
	Zahl der Rohre	Bruch bei at Dampfdruck	190° C	225° C	190° C	225° C
1	2	eines unverl. bis 24,7 at, eins 24,8 at	4	4	—	—
2	2	14,7 u. 24,8	2	2	—	—
3	2	16,2 u. 15,2	2	2	2	2
4	2	13,2 u. 16,2	2	2	—	—
5	2	13,8 u. 13,2	2	2	2	2
6	4	3,3; 14,2; 13,2; 14,7	4	4	4	4

Rostanfressungen. Die wichtige Rostfrage hat die Abteilung auch im Berichtsjahr wieder in umfangreichstem Maße beschäftigt. Zahlreiche Siederohre, Kühlrohre, Kesselbleche usw., die starke Rostanfressungen aufwiesen, wurden zur Untersuchung eingesandt.

In keinem Falle konnte irgendein Anhalt dafür gefunden werden, daß die Art des Eisens als Ursache der Rostschäden anzusehen wäre. Nach Erfahrungen des Amtes spielen die Betriebsverhältnisse, die Art des mit dem Eisen in Berührung kommenden Wassers, vor allem aber der Sauerstoffgehalt des Wassers eine viel größere Rolle als die Art des Eisens. Ein für die Daues wirkendes, völlig sicheres Schutzmittel gegen den Rostangriff gibt es nicht. Einen gewissen Schutz bietet die vom Walzen, Ziehen und Glühen auf dem Eisen verbliebene Walz- oder Glühhaut, sie bröckelt aber mit der Zeit ab und der Rostangriff beginnt. Schutzanstriche haben sich in einzelnen Fällen ebenfalls bewährt, sie sind aber nicht in allen Fällen anwendbar. Das gleiche gilt auch von metallischen Überzügen (Verzinken, Verzinnen usw.). Über den Einfluß der Berührung des Eisens mit anderen Metallen auf den Rostangriff sind die Ergebnisse der in der Abteilung durchgeführten grundlegenden Versuche bereits früher veröffentlicht [1]). Die Versuche hatten ergeben, daß eine bestimmte Stromdichte ($i = 0{,}0000106$ A/cm²) erforderlich ist, um das Inlösunggehen von Eisenionen und damit auch den Rostangriff zu verhindern.

Die Praxis hat bereits in mehreren Fällen die Nutzanwendung aus diesen Ergebnissen gezogen.

Vereinzelt vorgekommene Schäden an Kesselblechen haben erneut gezeigt, wie gefährlich jede örtliche Kaltreckung das Verhalten des Bleches im Betriebe beeinflußt; hierher gehört z. B. das unsachgemäße Nachstemmen der Nietköpfe [2]), wobei das Kesselmaterial in der Umgebung der Nieten örtlich gequetscht, also

kaltgereckt wird. Die durch das Kaltrecken bedingte Steigerung der Sprödigkeit wird durch das „Altern" des kaltgereckten Eisens allmählich immer weiter erhöht. Die „Alterungsgrenze" (Höchstmaß der Sprödigkeit) wird beim Anlassen auf 200 bis 300° C, also gerade bei Temperaturen, die im praktischen Kesselbetrieb vorkommen, schneller erreicht als Zimmerwärme. Es erscheint daher dringend geboten, jede örtliche Kaltreckung tunlichst zu vermeiden.

Die nachstehend mitgeteilte Tabelle veranschaulicht die Wirkung des „Alterns" und des Anlassens sehr deutlich.

Probestäbe von 10 × 10 × 100 mm um etwa 1,25 mm gequetscht. An der gequetschten Stelle wurde der Kerb angebracht:	Spez. Schlagarbeit mkg/cm²
Am gleichen Tage geprüft	6,3
1 Tag bei Zimmerwärme gelagert	4,7
7 Tage „ „ „	4,4
30 „ „ „ „	4,3
90 „ „ „ „	3,5
180 „ „ „ „	3,3
360 „ „ „ „	3,2
360 Tage gelagert, dann 2 Stunden bei 250° C angelassen	2,0

Bei Stahlflaschen für Gase und Flüssigkeiten, die unter hohem Druck stehen, ist das tiefe Einschlagen von Nummern und Bezeichnungen sehr gefährlich. Die scharfen Zeichen wirken wie Kerbe; die Kerbwirkung wird verstärkt durch das „Altern" des kaltgereckten Eisens. Sofortiges Ausglühen nach dem Stempeln ist daher, wenn angängig, stets vorzunehmen.

Zwei explodierte Stahlflaschen wurden daraufhin untersucht, ob Materialfehler oder Herstellungsfehler den Bruch begünstigt haben könnten. Bei der einen Stahlflasche handelte es sich um ein völlig einwandfreies Material und um einwandfreie Herstellung. Im Innern war die Flasche jedoch einseitig sehr stark angerostet, so daß die Wandstärke auf etwa $^1/_3$ der ursprünglichen Wandstärke verringert war. Vermutlich war die Flasche gelegentlich mit einer Flüssigkeit gefüllt und nicht wieder völlig entleert worden. Die andere Flasche wies grobe Herstellungsfehler auf. Auf der Innenwandung der Flasche waren zum Teil starke Abblätterungen (Walzschiefer) und rißähnliche Materialüberschiebungen vorhanden. Der Bruch war längs einer solchen groben Materialüberschiebung, die die Wandstärke der Flasche auf etwa die Hälfte geschwächt hatte, erfolgt. Durch das Zusammenwürgen des Flaschenhalses waren auf der Innenwandung des Halses zahlreiche Haarrisse, ferner tiefe Risse und Falten entstanden. Durch eine solche Falte war ebenfalls der Bruch gegangen. Die am Flaschenkopf vorhandenen Buchstaben und Zeichen waren tief und mit scharfen Instrumenten eingeschlagen. Von einem Buchstaben ging ein Riß aus.

Alle diese Fehler haben das Reißen der Flasche in hohem Maße begünstigt.

Die Untersuchung von Stahlproben, die angeblich beim Härten „keine Härte annahmen", ergab, daß der Stahl (mit 0,75 % Kohlenstoff) oberflächlich weitgehend entkohlt war. Das Glühen oder Anwärmen vor dem Härten war demnach unsachgemäß in einer stark oxydierenden Atmosphäre erfolgt.

Das Härten im Einsatz bereitet der Praxis oft große Schwierigkeiten. Verlangt wird, daß die gekohlte Außenzone möglichst hart wird, der Kern aber weich und zähe bleibt. Die beiden Bedingungen zu vereinigen gelingt nicht immer.

Durch das langdauernde Erhitzen während des Kohlungsvorganges wird das Gefüge des Kernes grobkristallinisch. Wird nun der Stahl mit dem grobkristallinischen Gefüge abgeschreckt, so verbleibt dem grobkristallinischen Kern eine gewisse Sprödigkeit, die das Verhalten im Betriebe ungünstig beeinflußt und leicht zu Brüchen Veranlassung gibt. Um diese Gefahr zu vermindern, empfiehlt es sich daher, in vielen Fällen ein zweimaliges Härten vorzunehmen. Zunächst wird der im Einsatz gekohlte Stahl auf höhere Temperatur gebracht, als zur endgültigen Härtung erforderlich ist, und dann schnell abgekühlt. Hierdurch tritt eine Umkristallisation ein, so daß ein recht feinkristallinischer Gefügeaufbau erzielt wird. Nun wird nochmals schnell auf die für den betreffenden Stahl geeignete Härtetemperatur erhitzt und die Abschreckung vorgenommen. Der Stahl erhält dadurch in der gekohlten Außenzone feinnadeligen Martensit und der Kern bleibt feinkörnig und weniger spröde, als wenn der Stahl gleich nach dem langen Glühen während des Kohlungsvorganges bei niedriger Temperatur abgeschreckt würde.

Welche Temperaturen bei der ersten Glühung und bei der endgültigen Härtung anzuwenden sind, richtet sich nach der chemischen Zusammensetzung des betreffenden Materials.

Rotbrüchiger Spezialstahl. Ein hoch nickel- und chromhaltiger Stahl wies hohe Rotbrüchigkeit auf. Die chemische Untersuchung ergab 0,107 % Schwefel.

Aller Wahrscheinlichkeit nach ist die Ursache des schlechten Verhaltens beim Schmieden auf den hohen Schwefelgehalt zurückzuführen.

Aluminiumlot. Ein gelötetes Aluminiumblech wurde auf die Beständigkeit der Lötstelle gegenüber dem Angriff von Feuchtigkeit untersucht. Maßgebend hierfür ist der Spannungsunterschied zwischen Blech und Lot in einem bestimmten Elektrolyten. Im vorliegenden Falle war der Spannungsunterschied in Kochsalzlösung nur gering, so daß eine wesentliche Beeinflussung der Lötstelle durch galvanische Wirkung nicht zu befürchten war.

Aluminiumdraht. Ein Aluminiumdrahtseil zeigte einzelne stark zersetzte Drähte, während andere nur sehr schwach angegriffen waren.

Die chemische Analyse ergab:

	Wenig angegriffene Drähte	Stark zersetzte Drähte
Silicium	0,20 %	0,23 %
Kupfer	1,79 „	2,00 „
Zink	0,21 „	1,10 „
Eisen	0,21 „	0,25 „
Natrium	0,08 „	0,18 „

Hiernach weist das Material der zersetzten Drähte andere chemische Zusammensetzung auf und zwar höheren Kupfer-, Zink- und Natriumgehalt. Hierauf ist vermutlich die Ursache der verschiedenen Verhalten zurückzu-führen.

Nickel-Kupfer-Zink-Legierung. Gabeln und Löffel aus einer Nickel-Kupfer-Zink-Legierung blätterten beim Verarbeiten auf. Die Ursache diesen schlechten Verhaltens war auf grobe nichtmetallische Einschlüsse zurückzuführen, die zu Doppelungen der Bleche, aus denen die Gabeln und Löffel gestanzt wurden, Veranlassung gegeben hatte.

Ein Elektrolytkupfer enthielt auffallenderweise als mechanische Einschlüsse geringe Mengen Ferrosilicium.

Der einem Duraluminblech an einigen Stellen anhaftende weiße Beschlag wurde als Salpeter identifiziert.

Mehrere Proben Zinnfolie waren auf Eignung für Nahrungsmittelpackungen zu prüfen. Von diesen enthielt eine Zinnfolie 2,7 % Blei, die somit die gesetzlichen Bestimmungen nicht erfüllte.

Ein als Silber-Goldlegierung eingesandtes Metall

bestand im wesentlichen aus Kupfer und Silber, dagegen war Gold nur in Spuren vorhanden.

Die Ursache des verschiedenen Verhaltens zweier in Zink geätzter Klischees war festzustellen. Während nämlich die eine Ätzung unvergleichlich viel länger gebrauchsfähig beim Drucken blieb, mußte die andere schon nach ganz kurzer Zeit verworfen werden. Die chemische Analyse gab nun keinen Anhaltspunkt für das unterschiedliche Verhalten beider Klischees, da sie beide nahezu die gleiche Zusammensetzung aufwiesen. Dagegen gab die Härteprüfung wesentliche Unterschiede. Beide Zinkplatten waren nach dem Anlassen bei 350° C gleich hart. Hieraus ergibt sich, daß die eine Platte weitgehender hartgewalzt worden war als die andere.

Mehrere Weißbleche von Konservendosen waren auf Güte der Verzinnung zu prüfen. In einer von diesen Blechproben wurde ein erheblicher Quecksilbergehalt festgestellt. Für die Verzinnung der Bleche war angeblich Bankazinn verwendet worden. Da aber diese Zinnsorte kaum Quecksilber enthalten dürfte, so ist es wahrscheinlich, daß in das zur Verzinnung der Konservendosen dienende Zinn quecksilberhaltiges Material, wie es z. B. für die Spiegelbelegung verwendet wird, hineingeraten ist.

Boden und Deckel einer Konservendose waren mit einem gelben Hauch überzogen. Es sollte begutachtet werden, ob diese Dose trotzdem zur Konservierung von Nahrungsmitteln brauchbar sei. Der erwähnte schwache, gelbgefärbte Anflug ist bedingt durch eine sehr geringe Oxydschicht, die unter der Bezeichnung „Anlauffarben" bekannt ist und immer dann auftritt, wenn zu heiß verzinnt wurde. An sich ist die Erscheinung für die Qualität der Verzinnung ohne jegliche Bedeutung.

Die Innenverzinnung zweier Milchkannen zeigte einen Bleigehalt von 8,8% bzw. 1,7%, letztere außerdem noch einen Gehalt an Zink von 18%. Beide Kannen genügten somit nicht dem Nahrungsmittelgesetz.

Chlorzinkproben waren auf chemische Zusammensetzung bzw. auf ihren Gehalt an Chlorzink zu untersuchen. Eine Bleiasche enthielt 85,5%, ein Bleisulfatschlamm 68% Blei, auf Metall berechnet.

Die Analyse von Zahnstiften, die aus einer Palladium-Silberlegierung bestehen sollten, ergab die Abwesenheit von Palladium, dagegen, außer etwa 67% Silber, 33% Gold.

Sodann sei noch eine Anfrage über Zuverlässigkeit eines Analysenverfahrens für die Bestimmung des Aluminiums in einer Aluminium-Zinklegierung angeführt. Nach diesem Verfahren wird die Trennung des Aluminiums von Zink durch mehrmaliges Fällen mit Ammoniak erzielt. Es ist nicht weiter zu verwundern, wenn nach diesem Analysenverfahren abweichende Werte erhalten werden, weil diese Art der Trennung auf Zuverlässigkeit keinen Anspruch erheben kann. In der Literatur sind bessere Verfahren in genügender Anzahl angegeben.

1) O. Bauer und O. Vogel, „Über das Rosten von Eisen in Berührung mit anderen Metallen und Legierungen". Mitt. a. d. Staatl. Mat.-Pr.-Amt 114 (1918). — 2) S. z. B. O. Bauer, „Untersuchung einer gerissenen Schiffskesselplatte. Fehlerhaftes Verstemmen der Nieten". Mitt. a. d. Staatl. Mat.-Pr.-Amts 194 (1917).

BÜCHERSCHAU.

Leitfaden der Metallurgie, mit besonderer Berücksichtigung der physikalisch-chemischen Grundlagen. Von **Walter Fraenkel**. Mit 87 Figuren. 223 Seiten. Verlag von Th. Steinkopf, Dresden u. Leipzig 1922. Preis 70 Mk.

Kein Teil der angewandten Chemie ist für den Chemiker oder chemisch einigermaßen bewanderten Ingenieur schwieriger zu erlernen und im Zusammenhange zu übersehen als die Metallurgie, wenn er sich mangels einer Vorlesung durch Lesen aneignen will. Was an Büchern vorliegt, sind entweder die großen Monographien, wie etwa die von Borchers, die durchzuarbeiten in der Regel nur der Spezialist unternehmen wird, oder, abgesehen von den ebenfalls auf den Fachmann zugeschnittenen Werken der älteren Schule, Einführungen und Lehrbücher, die nicht selten aus zwei Gründen den Lernbegierigen nicht befriedigen: es fehlt erstens das den Zubereitungsmethoden der Metalle Gemeinsame, zweitens die Möglichkeit, bei der Fülle der nebeneinander gebräuchlichen oder zulässigen Verfahren und der aufeinander folgenden Operationen für die Gewinnung eines Metalles den roten Faden zu finden, der dem Gedächnis zu Hilfe kommen soll, wenn es sich darum handelt, Wissen zu erwerben.

Hierzu kann nur die systematische Anwendung der Grundsätze der physikalischen Chemie verhelfen, nur sie kann die Erkenntnis von der inneren Zusammengehörigkeit der metallurgischen Methoden geben, also nur sie das Gedächtnis befriedigend stützen. Der gewiegte Physikochemiker (unter der nicht selbstverständlichen Voraussetzung, daß er auch ein guter Anorganiker sei) wird sich also von vornherein in der Metallurgie leicht zurecht finden. Anders der mehr und rein anorganisch orientierte und vor allem der Student. Es fehlte, sehen wir von wenigen speziellen Darlegungen (z. B. von dem vorzüglichen „Eisen", Goerens und Quasebart im Ullmann) ab, bisher an einer kurzen, leicht faßbaren und doch strengstens wissenschaftlichen Metallurgie für diese Kreise auf Basis der physikalischen Chemie.

W. Fraenkels Leitfaden beseitigt diesen Mangel. Zur Orientierung auch für den Nicht-Chemiker geeignet stellt er für den Chemiker, in erster Linie für den Lernenden, eine Einführung in das große Gebiet dar, wie wir sie uns nicht besser denken können. Mit mustergültiger Klarheit und Eindringlichkeit, werden zunächst die Grundlinien der allgemeinen Metallurgie abgehandelt, dabei die zugehörigen physiko-chemischen Dinge meist nicht einmal vorausgesetzt, sondern abgeleitet. Auf die Bedürfnisse der Studierenden, die sich ja oft nur langsam in die Materie einarbeiten, ist sonach weitgehend Rücksicht genommen. Man merkt auf jeder Seite, daß der Autor den Inhalt seiner Vorlesung in die Darstellung verflochten hat. Dabei kein überflüssiges Wort, auch kein Hinweggleiten über Sachen, die wirklich noch der Aufklärung harren. Wo die Erkenntnis noch fehlt, wird darauf hingewiesen. Damit ergibt sich der große Wert des Fraenkelschen Leitfadens auch für den speziellen Metallurgen, der, wie jeder andere, das Buch ebenfalls mit Genuß und Nutzen lesen wird. Fraenkel zeigt an einer ganzen Zahl von Stellen, wo noch Probleme stecken und kann damit das Verdienst in Anspruch nehmen, auch die reinen Anorganiker auf die Notwendigkeit der Bearbeitung ungelöster metallurgischer Aufgaben verwiesen zu haben, Aufgaben, die sonst bestenfalls in den großen Kompendien, meist nur bei Gelegenheit wissenschaftlicher Untersuchungen in speziellen metallurgischen Zeitschriften erscheinen (wobei wir die mit dem Eisen verknüpften ausnehmen, die von jeher den Physiko-Chemiker beschäftigten).

Die speziellen Methoden der Metallurgie schließen sich in dem Leitfaden dem allgemeinen Teile ungezwungen und innerlich zugehörig an, so wie etwa die Besprechung der Elemente und ihrer Verbindungen sich in einem guten Lehrbuche der anorganischen Chemie

sich in das periodische System einfügt. In dieser Hinsicht gibt der Leitfaden auch den vortrefflichsten Führer für denjenigen ab, der nunmehr etwa ein Spezialwerk über Kupfer, Blei, Nickel usw. studieren will. Wer sich über ein ihm nicht geläufiges Gebiet der organischen Chemie orientieren will, nimmt zuerst Henrichs „Theorien" zur Hand, wer dasselbe auf metallurgischem Gebiete will, wird jetzt zuerst Fraenkels Leitfaden studieren. Nur sei noch einmal darauf hingewiesen, daß auch der nicht spezialistisch-chemisch vorgebildete Ingenieur, Maschinenbauer und auch der der Chemie etwas entwachsene, praktische Metallurge seine Rechnung dabei finden wird. Paul Askenasy.

KOLLOIDCHEMISCHE GESELLSCHAFT.

Zur Gründung einer „Kolloidchemischen Gesellschaft" ist von ca. 40 Vertretern der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie ein Aufruf unterzeichnet worden. Die Gründung soll gleichzeitig, bzw. kurz vor der Hundertjahr-Feier der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte in Leipzig stattfinden. Anfragen sind zu richten an die Schriftleitung der Kolloidzeitschrift oder an Professor Wo. Ostwald, Leipzig, Brandvorwerkstr. 77. Nähere Mitteilungen erfolgen in der Kolloidzeitschrift.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Erster Vorsitzender: Geh. Hofrat Prof. Dr. Dr.-Ing. h. c. F. Foerster, Dresden-A., Hohestraße 46.
Zweiter Vorsitzender: Geh. Hofrat Prof. Dr. Karl Elbs, Gießen, Frankfurter Straße 50.
Schatzmeister: Dr. Max Buchner, Hannover-Kleefeld, Schellingstraße 1.
Geschäftsführer: Privatdozent Dr. Fr. Hein, Leipzig, Talstraße 7, II.

Hauptversammlung 1922.

Wir verweisen auf die Bekanntmachung in Heft 5/6 (März) und betonen nochmals, daß die Vorträge spätestens bis Ende Juni angemeldet werden müssen, da die Tagesordnung bereits Anfang Juli der Geschäftsführung der Hundertjahrfeier der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte, in deren Rahmen die Bunsengesellschaft die physikalische Chemie vertritt, bekannt gegeben werden muß.

Nähere Mitteilungen über die Tagesordnung der Versammlung erfolgen im nächsten Heft.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäß § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen usw., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 30. Juni einschließlich) zu erheben.

Nr. 1788. Brandenburger, Herbert, cand. chem., Berlin-Steglitz, Arndtstr. 16; durch Fr. Hein.
„ 1789. Seidl, Erich, Ministerialrat, Berlin W 10, Hildebrandstr. 21; durch Fr. Hein.
„ 1790. Lauterbach, Dr.-Ing. Hans, Dresden-A., Hohestr. 109; durch Erich Müller.
„ 1791. Müller, Dr.-Ing. Friedrich, Institut für Elektrochemie, Techn. Hochschule, Dresden-A., Bismarckplatz; durch Erich Müller.
„ 1792. Franck, Privatdozent Dr., Direktor des Zentrallaboratoriums der Bayerischen Stickstoffwerke A.-G., Berlin-Westend, Württemberg. Allee 27; durch F. Foerster.
„ 1793. Fricke, Privatdozent Dr. phil. et med. Robert, Münster i. W., Gertrudenstr. 15; durch R. Schenck.
„ 1794. Hauff & Co., J., G. m. b. H., Feuerbach Württemberg; durch Fr. Hein.
„ 1795. Köpke, Adolf, Oberingenieur a. D., Halle a S., Landwehrstr. 2; durch Fr. Hein.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 1828. Jansen, Dr. Robert, Chemiker, Eilenburg, Ziegelstr. 4.
„ 1829. Kaiser-Wilhelm-Institut für Metallforschung, Neubabelsberg.
„ 1830. Gesellschaft für Kohlentechnik m. b. H., Dortmund-Eving, Deutsche Str. 26.
„ 1831. Hessische Universitäts-Bibliothek, Gießen.
Nr. 1832. Plausons Forschungsinstitut Hamburg-Barmbeck, Janestr. 26.
„ 1833. Weygand, Dr. Conrad, Leipzig, Elsterstr. 49.
„ 1834. Müller, Hans, stud. chem., Göttingen, Friedländerweg 34.
„ 1835. Schwieger, Albert, stud. chem., Göttingen, Groner Str. 54.
„ 1836. Hoßfeld, Rudolf, stud. chem., Göttingen, Reinhäuser Landstr. 24.
„ 1837. Kuhlmann, Alfred, cand. chem., Göttingen, Groner Str. 46.
„ 1838. Schreiber, Wilhelm, stud. chem., Göttingen, Hanßenstr. 3, II.
„ 1839. Behnel, Erich, stud. chem., Göttingen, Groner Landstr. 22.
„ 1840. Balenstein, August, stud. chem., Göttingen, Wilhelm-Weber-Str. 26/30.
„ 1841. Manegold, Erich, Göttingen, Jüdenstr. 3a, II.
„ 1842. Wiengke, Heinrich, Göttingen, Theaterplatz 5.
„ 1843. Veczi, Gabriel, Göttingen, Planckstr. 10, II.
„ 1844. Struve, Ralf, cand. chem., Leipzig, Ferd. Rhode-Str. 33, II.
„ 1845. Pincussen, Ludwig, Dr. med. et phil., Direktor der biochemischen Abteilung des Städt. Krankenhauses am Urban-Berlin, Berlin-Wilmersdorf, Uhlandstr. 110.
„ 1846. Köln-Rottweil. Aktiengesellschaft, Zweigniederlassung Düneberg, Düneberg.

Adressenänderungen.

Nr. 997. Auerbach, Dr. Friedr., Oberreg.-Rat, Berlin-Halensee, jetzt: Eisenzahnstr. 3.
„ 1715. Wittig, stud. chem. Rudolf, Greifswald, jetzt: Grimmer Str. 21/23.
„ 1813. Cassel, Dr. phil. Hans, jetzt: Berlin W 15, Lietzenburger Str. 17.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Prof. Dr. Paul Askenasy, Karlsruhe (Baden). Druck von Oscar Brandstetter, Leipzig.
Verlag „Chemie", Leipzig, Nürnberger Straße 48.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE
UND ANGEWANDTE PHYSIKALISCHE CHEMIE.

Z. f. Elektroch. Bd. **28.** 1. Juli 1922. Nr. 13/14 (S. 305—326).

Einladung zur Hauptversammlung 1922 in Leipzig.

Für die im Rahmen der Hundertjahrfeier der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte geplante Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft ist das Programm jetzt im wesentlichen festgestellt.

Die Deutsche Bunsengesellschaft, die bei der Hundertjahrfeier die Vertretung der Abteilung „physikalische Chemie" übernimmt, hat, wie schon mitgeteilt, in der allgemeinen Tagungswoche den 21. und 22. September als besondere Versammlungstage vorgesehen. Im Sinn der Naturforscher-Versammlung sollen die Sitzungen, soweit angängig, mit denjenigen anderer Abteilungen kombiniert werden. Die Deutsche Bunsen-Gesellschaft hat demzufolge ein besonderes Zusammengehen mit der Abteilung Chemie beschlossen.

Das allgemeine Verhandlungsthema lautet: Die Beziehungen der physikalischen Chemie zu den anderen Naturwissenschaften (vorbereitet von F. Haber). Es umfaßt folgende Vorträge:

1. Geh. Hofrat Prof. Dr. Wilhelm Ostwald, Großbothen:
   a) Einleitende Ansprache.
   b) Über messende Farbenlehre.
2. Prof. Dr. Svante Arrhenius-Stockholm: Physikalische Gesetzmäßigkeiten bei den kosmisch-chemischen Vorgängen.
3. Prof. Dr. Heinrich Goldschmidt, Kristiania: Der Stoffwechsel der Erde.
4. Prof. Dr. J. Loeb, New-York: Physicochemische Gesetzmäßigkeiten bei biologischen Vorgängen.
5. Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Walter Nernst, Berlin: Über die bisherigen Anwendungen der Quantenlehre auf photochemische Prozesse.

Ferner sind bis jetzt die folgenden Vorträge gemeldet (die Aufzählung erfolgt in alphabetischer Reihenfolge und gibt daher keineswegs die Anordnung wieder, in welcher die Vorträge gehalten werden):

1. Prof. Dr. Abel, Wien: Katalase-Wirkung von Peroxydase.
2. H. Alterthum, Berlin: M. Pirani und H. Alterthum: Über Schmelzpunktsbestimmung hochschmelzender Metalle.
3. Prof. Dr. Emil Baur, Zürich: Die Potentialdifferenz zwischen zwei flüssigen Phasen.
4. Dr. R. Beutner, Leiden: Nachahmung der biologischen Stromerzeugung.
5. Prof. Dr. Max Bodenstein, Hannover: Diffusion kathodischen Wasserstoffs durch Eisen und Zinn.
6. Prof. Dr. Wilhelm Böttger, Leipzig: Thema vorbehalten.
7. Prof. Dr. A. Coehn, Göttingen: Wovon hängt die Größe und das Haften elektrolytisch entwickelter Gasblasen ab?
8. Prof. Dr. Carl Drucker-Leipzig: Constitution wäßriger Lösungen von Thalliumsalzen.
9. Prof. Dr. Hans von Euler, Stockholm: Beobachtungen über Adsorption.
10. Prof. Dr. Kasimir Fajans, München: Beeinflussung der photochemischen Empfindlichkeit von Bromsilber durch Ionenadsorption (nach Versuchen von W. Frankenburger).
11. Dr. H. Grimm, München: Analytische Chemie und Ionenbau.
12. Geh. Hofrat Prof. Dr. Arthur Hantzsch, Leipzig: Die Theorie der ionogenen Bindung als Grundlage der Ionentheorie; nach Versuchen über die nicht ionisierten starken Säuren.
13. Prof. Dr. Hans R. von Halban, Würzburg: Die Lichtabsorption des Chlors, nach Versuchen von Herrn K. Siedentopf.
14. Prof. Dr. Herzfeld, München: Anwendung des Nernstschen Theorems auf verdünnte Lösungen.
15. Prof. Dr. Otto Hönigschmid, München: Neuere Atomgewichtsbestimmungen.
16. Prof. Dr. Michaelis, Berlin: Zur Theorie der elektrischen Endosmose und der Ionendoppelschichten nach Versuchen mit Kohlefiltern.
17. Geh. Hofrat Prof. Dr. Theodor Paul, München: Physikalisch-chemische Untersuchungen über die saure Geschmacksempfindung.
18. Dr. H. Remy, Göttingen: Über die Absorption der bei chemischen Reaktionen auftretenden Nebel und kolloidalen Stäube.
19. Dr. Starke, Danzig: Ozonerzeugung mit Hochfrequenzwechselströmen.
20. Prof. Dr. von Wartenberg, Danzig: Dampfdichten von Fluoriden.
21. Prof. Dr. Fritz Weigert, Leipzig: Eine neue photometrische Methode.

Im einzelnen ist vorläufig folgende Anordnung vorgesehen:

Mittwoch, den 20. September, nachmittags 3 Uhr: Teilnahme an den Hauptvorträgen der Abteilung Chemie (Thema: Enzyme);

abends 1/2 8 Uhr: Begrüßung im Hotel Sachsenhof, Johannisplatz.



Donnerstag, den 21. September, vormittags 8 bzw. 1/2 9 bis 12 Uhr: allgemeines Verhandlungsthema.

1/2 1 Uhr gemeinschaftliches Mittagessen im Hotel Sachsenhof;

nachmittags 3 bis 6 Uhr: event. Fortsetzung des allgemeinen Verhandlungsthemas und Einzelvorträge; hierzu wird die Abteilung Chemie eingeladen.

Freitag, den 22. September, vormittags 8 bis 12 Uhr und nachmittags 3 bis 6 Uhr: weitere Einzelvorträge und geschäftliche Sitzung. Um 1/2 1 Uhr wieder gemeinschaftliches Essen im Hotel Sachsenhof. Die Tagesordnung für die geschäftliche Sitzung umfaßt:

1. Bericht und Anträge des Vorstandes.
2. Richtigsprechung der Rechnung für das Jahr 1921 und Entlastung des Herrn Schatzmeisters; Beschluß über den Voranschlag für 1923.
3. Wahlen: a) Wahl des Vorstandes; b) Wahl für die ausscheidenden Ausschußmitglieder; c) Wahl der Rechnungsprüfer für 1923; d) Wahl von Ort und Zeit der Hauptversammlung 1923.

Der vorliegenden Nummer der Zeitschrift für Elektrochemie liegen bei:

1. eine Zahlkarte,
2. eine Wohnungsbestellkarte des Leipziger Meßamtes,
3. eine Voranmeldekarte.

Der Beitrag beträgt 120 Mk. (abzügl. 15 Mk. für diejenigen, die der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte angehören). Hierfür wird ausgegeben 1. eine Teilnehmerkarte seitens der Hauptgeschäftsstelle der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte, die zur Teilnahme an den übrigen Veranstaltungen der Hundertjahrfeier berechtigt, und 2. eine besondere Karte von der Deutschen Bunsen-Gesellschaft, die den Zutritt zu deren besonderen Sitzungen gewährt. Die Teilnehmer an den gemeinsamen Mittagessen am 21. und 22. September im Hotel Sachsenhof erhalten hierfür Teilnehmerkarten mit 2 Gutscheinen, wofür noch 80 Mk. zu entrichten sind. Zur Übersicht der verschiedenen Zahlungen dient folgende Zusammenstellung:

a) 120 Mk. von solchen, die nicht Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte sind und nicht an den gemeinsamen Mahlzeiten teilnehmen.

b) 200 Mk. von solchen, die nicht Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte sind, aber an beiden gemeinsamen Mahlzeiten teilnehmen.

Für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte kommen 15 Mk. in Abzug, so daß diese 105 bzw. 185 Mk. zu bezahlen hätten. Die Zahlung des Teilnehmerbeitrages wird gleichzeitig mit der endgültigen Anmeldung erbeten, und zwar an die Allgemeine Deutsche Credit-Anstalt, Leipzig, Brühl 75/77, auf das Konto 71 beim Postscheckamt Leipzig, für das Konto der Geschäftsführung der Hundertjahrfeier der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte; es wird höflichst gebeten, um Verzögerungen im Geschäftsgang zu vermeiden, sich möglichst der hier beigelegten Zahlkarte bedienen zu wollen.

Die Wohnungsmeldekarte dient im allgemeinen nur zur Bestellung von Privatquartieren; wer statt dessen im Hotel untergebracht zu werden wünscht, wird gebeten, dies bis spätestens Mitte August der Geschäftsstelle mitzuteilen. Diese hat für solche Fälle bereits im Hotel Sachsenhof, Johannisplatz, das seiner günstigen Lage halber als Sammelpunkt der Physicochemiker und Chemiker ausersehen ist, eine größere Zahl von Zimmern freihalten lassen. Besondere Wünsche bezüglich des Hotels bitten wir gefl. zeitigst mitteilen zu wollen. Die für die Belegung von Privatquartieren wichtigen Hinweise sind auf der Wohnungsmeldekarte zu finden.

Danach bewegt sich der Preis für Bett und Nacht zwischen 15 und 60 Mk. (Durchschnittspreis 40 bis 60 Mk.). Diese Preise verstehen sich einschließlich Licht, übliche Bedienung und Reichsumsatzsteuer, ausschließlich Frühstück und 10% städt. Beherbergungssteuer. Vereinbarungen über Verpflegung müssen mit dem Vermieter unmittelbar getroffen werden; Preisfestsetzungen bei Ankunft empfehlenswert.

Für die Vermittlung der Wohnung erhebt das Meßamt vom Mieter eine einmalige Vermittlungsgebühr, und zwar bei einem

Bettpreis für die Nacht bis 30 Mk. Gebühr 5 Mk.
" " " " über 30 " " 10 "

Hierzu kommen noch Portogebühren für Zusendung der Quartierkarten. Vermittlung auf schriftlichem Wege erfolgt nur nach genauer Ausfüllung der Bestellkarte bis spätestens 5. September 1922. Nach diesem Zeitpunkt eingehende Bestellungen werden nicht mehr durchgeführt; die Quartierzuweisung erfolgt dann bei Ankunft durch den auf dem Hauptbahnhof Leipzig vom 17. September ab eingerichteten und täglich von 8 Uhr vormittags bis 12 Uhr nachts geöffneten Wohnungsnachweis. Die Vermittlungsgebühren der auf dem Hauptbahnhof vermittelten Wohnungen betragen durchweg 5 Mk. für jedes vermittelte Zimmer ohne Rücksicht auf den Mietpreis.

Rückgängigmachen zugewiesener Zimmer muß bis spätestens drei Tage vor Beginn der Hundertjahrfeier durch Einschreibebrief erfolgen, andernfalls bleibt der Mieter für den dreitägigen Mietzins haftbar, sofern die Weitervermietung nicht gelingt. Die Vermittlungsgebühr steht dem Meßamt jedoch in jedem Falle zu.

Die Voranmeldekarte, die unverbindlich ist, bitten wir möglichst umgehend ausgefüllt an die Geschäftsstelle, Leipzig, Talstr. 7, II, senden zu wollen, damit wir rechtzeitig einen Überblick über den Umfang der Beteiligung erhalten und danach bezüglich der Räumlichkeiten usw. Verfügung treffen können.

Für Angehörige der Teilnehmer, welche



nicht als Mitglieder den Sitzungen beiwohnen, wird eine Damen-Tagesordnung im Rahmen des vom allgemeinen Ausschuß der Hundertjahrfeier vorgesehenen Damenprogramms vorbereitet. Der Preis der Damenkarten beträgt 50 Mk.

Weitere Mitteilungen über die Hauptversammlung werden im nächsten Heft erfolgen.

Wir bitten alle die Hauptversammlung betreffenden Anfragen und Mitteilungen an unsere Geschäftsstelle, Leipzig, Talstr. 7, II, richten zu wollen.

DIE KATALYTISCHE DEHYDROXIDATION DER AMEISENSÄURE*).

Von *Erich Müller*.

Wie früher mitgeteilt[1]), gelingt es, den Formaldehyd und eine Anzahl verschiedener Alkohole durch katalysierende Metalle unter Entwicklung von Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffen zu zersetzen. Die Auffassung von dem Mechanismus dieser als innere Dehydroxydation bezeichneten Vorgänge war, daß diese Stoffe in wäßriger Lösung als Säuren fungierend Wasserstoffion abspalten, das die gleichzeitig gebildeten Anionen oxydiert und so einen Zwischenkörper entstehen läßt, einen Oxyaldehyd bzw. Oxyalkohol, der durch das katalysierende Metall zum Zerfall gebracht wird.

Während bei den genannten Stoffen die Säurefunktion bzw. die Wasserstoffionenkonzentration sicher nur äußerst gering sein kann, ist sie bei den Carbonsäuren beträchtlich, und es schien daher nicht ausgeschlossen, daß ganz analog eine Oxydation des Carbonsäureanions durch Wasserstoffion und Bildung einer Oxysäure stattfindet, die ebenfalls durch katalysierende Metalle zum Zerfall gebracht wird.

Bei der Ameisensäure z. B. würde also in wäßriger Lösung folgendes Gleichgewicht bestehen:

$$H-C\begin{smallmatrix}O\\OH\end{smallmatrix} \rightleftarrows H-C\begin{smallmatrix}O\\O'\end{smallmatrix} + H^{\cdot} \rightleftarrows H-C\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix} + H$$

und die Oxysäure nach

$$H-C\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix} \rightarrow H + CO_2$$

zerfallen.

In der Tat ist die katalytische Zersetzung der Ameisensäure in Kohlensäure und Wasserstoff zuerst von Deville und Debray[2]) 1874 beobachtet worden, und zwar durch Rhodium, dasselbe Metall, durch welches ich die Zersetzung des Formaldehyds und der Alkohole erzielte. Bei den Versuchen, deren Ergebnisse zu reproduzieren, traten aber dieselben Schwierigkeiten auf, wie unter anderen auch Schade[3]) und Blackadder[4]) beobachteten. Im besten Falle wurden mit 0,1 g eines Präparates, das durch Reduktion des aus dem Natriumrhodiumchlorid gefällten Hydroxydes bei 150° C mit Wasserstoff erhalten wurde, in 10 Stunden nur 76 cm³ Gas erhalten. Auf verschiedenen anderen Wegen hergestelltes Rhodium erwies sich als völlig inaktiv. Der Mißerfolg wurde auf vergiftende Verunreinigungen zurückgeführt und deshalb das Metall der Reinigung unterzogen. Nach Behandeln mit Königswasser wurde es durch Erhitzen mit Chlornatrium im Chlorstrom wieder in das Natriumrhodiumchlorid überführt, aus dessen Lösung das Hydroxyd gefällt und im Wasserstoff bei 150° reduziert. Der Erfolg war gegen die Erwartung der, daß nach einer solchen Behandlung das Metall wesentlich an Aktivität eingebüßt hatte. Nach fünfmaliger Wiederholung dieser Reinigungsoperation war das Metall völlig inaktiv.

Es tauchte nunmehr die Vermutung auf, daß die katalytische Wirkung gar nicht dem Rhodium zukomme, sondern von einem anderen Platinmetall herrühre, welches ihm beigemengt sei. Bei der Durchprobung der Platinmetalle zeigte sich dann, daß das Osmium vor den übrigen durch seine katalytische Wirkung ganz bedeutend hervorragte.

Die Feststellung der Bedingungen, unter denen dieses Metall seine Aktivität betätigt, wurde infolgedessen zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht.

I. Herstellung des Osmiums.

Von den verschiedenen Herstellungsweisen des Osmiums erwies sich die folgende für den beregten Zweck als die beste. Das käufliche Metall wurde im Sauerstoffstrom erhitzt und die Überosmiumsäure in Alkohol haltende 4 n-Natronlauge destilliert. Das auskristallisierte osmiumsaure Natrium wurde von der überstehenden Lösung getrennt und mit Wasser und Alkohol erhitzt. Es zerfällt hierbei in Osmiumdioxydhydrat und Überosmiumsäure, die durch den Alkohol immer wieder zu Osmiumsäure reduziert wird. Das hierbei entstehende Alkali wird vorsichtig mit verdünnter Salzsäure neutralisiert, und man erhält so ein leicht filtrierbares Pulver von Dioxydhydrat, das man im heißen Wasserstoffstrom reduziert und im Stickstoffstrom[5]) erkalten läßt. Vor der Verwendung für die Katalyse wird es im Achatmörser fein zerrieben.

II. Einfluß der Reduktionstemperatur auf die katalytische Wirkung des Osmiums.

Das Osmiumdioxydhydrat wurde bei verschiedenen Temperaturen im Wasserstoffstrom reduziert und jeweils 0,3 g mit einer Lösung auf 100° erhitzt, welche in 100 cm³ etwa 10 g Ameisensäure und 3,4 g ameisensaures Natrium enthielt. Die entwickelten Gase wurden über Quecksilber aufgefangen, ihre Menge in bestimmten Zeitabschnitten gemessen und daraus die Reaktionsgeschwindigkeit in cm³/sec berechnet. Die Gase bestanden stets zu gleichen Volumteilen aus Kohlensäure und Wasserstoff.

*) Nach Versuchen von K. Sponsel in seiner Dissertation „Die innere oder katalytische Dehydroxydation der Ameisensäure". Dresden 1921.

Vers. Nr.	Reduktionstemperatur in Grade Cels.	Reaktionsgeschwindigkeit nach Std.	cm³/sec	Bemerkung
1	150	1/6	0,23	
		1	1,11	
		2	1,86	
		3	1,86	
		12	0,82	Lösung alkalisch
		24	0,04	
2	250	1	0,025	
		2	0,027	
		6	0,032	
		12	0,060	
		24	0,046	
		48	0,000	
3	300	1	0,000	
		2	0,044	
		24	0,010	
		48	0,008	
		96	0,000	
4	500	1	0,003	
		2	0,003	
		6	0,004	
		24	0,002	
5	700		0,000	

Das bei 150° C reduzierte Osmium zersetzt die Ameisensäure mit großer Geschwindigkeit. In 3 Stunden bewirkten 0,3 g eine Entwicklung von 10 l Gas. Dabei wurde die gesamte freie Ameisensäure zersetzt. Als dieser Punkt eingetreten war, hörte die Gasentwicklung nicht auf, die Reaktionsgeschwindigkeit wurde nur in dem Moment sprunghaft kleiner, in dem die Lösung alkalisch wurde. Mit steigender Reduktionstemperatur nimmt die Wirkung des Osmiums schnell ab. Dies deutet schon darauf hin, daß die Oberflächenentwicklung des Metalls eine maßgebliche Rolle spielt. Denn je höher die Reduktionstemperatur ist, um so mehr werden die einzelnen Teilchen zusammengeschweißt. Mit dem bei 150° reduzierten Osmium, das der Kürze wegen als Os 150 bezeichnet werden soll, wurden die weiteren Versuche angestellt.

III. Einfluß der Zusammensetzung der Lösung auf die Katalyse.

a) Einfluß der Säurekonzentration.

Die Versuche zeigen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit zu einem lange konstant bleibenden Höchstwert ansteigt. Dieses Resultat ist unerwartet. Wenn in der 10%igen Säure die Reaktionsgeschwindigkeit nach Erreichung ihres Maximums konstant bleibt, bis die Ameisensäure aufgebraucht ist, so heißt das, daß sie von der Konzentration der Säure dann unabhängig ist, da diese durch die fortschreitende Zersetzung immer kleiner wird. Bei der 20%igen Säure ist nun die Zerfallsgeschwindigkeit durchgängig kleiner, trotzdem bei der andauernden Reaktion doch dieselben Säurekonzentrationen auftreten wie beim Aussehen von 10%iger Säure. Dies kann wohl nur so erklärt werden, daß die Zersetzungsgeschwin-

Vers. Nr.	Lösung der Ameisensäure	Reaktionsgeschwindigkeit nach Std.	cm³/sec	Bemerkung
6	100 ccm 10%ig 0,05 g Os 150	1/2	0,13	
		1	0,27	
		2	0,31	
		4	0,33	
		8	0,33	
		20	0,0	alles umgesetzt
7	20 ccm 20%ig 0,05 g Os 150	1/4	0,05	
		3/4	0,08	
		1	0,10	
		2	0,15	
		4	0,15	
		7	0,15	
		8	0,00	alles umgesetzt
8	100 ccm 50%ig 0,10 g Os 150	1	0,03	
		2	0,03	
		4	0,03	
		24	0,015	

digkeit an sich von der Konzentration der Säure nahezu unabhängig ist, daß vielmehr der Katalysator durch die Säure in einen bestimmten Zustand der Wirksamkeit versetzt wird, der nur durch die Anfangskonzentration bestimmt wird.

b) Einfluß eines Zusatzes von Natriumformiat zur Ameisensäure.

Th. Blackadder hatte bei der katalytischen Wirkung des Rhodiums beobachtet, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit der Ameisensäure steigt, wenn sie ihr Natriumsalz gelöst enthält. Beim Osmium liegen die Verhältnisse wie folgt.

50 cm³ 10%ige Ameisensäure + 0,05 g Os 150 Temp. 100°.

Vers. Nr.	Zusatz	Reaktionsgeschwindigkeit nach Std.	cm³/sec a	b	c
9	0,5 g HCOONa	1/4	—	0,080	0,075
		3/4	—	0,150	0,093
		1	0,106	0,190	0,110
		1 1/4	0,143	0,222	0,168
		1 3/4	0,240	0,250	0,203
		2	0,300	0,269	0,215
		2 1/4	0,305	0,320	0,273
		2 3/4	0,312	0,320	0,333
		3	0,333	0,333	0,333
		4	0,333	0,333	0,333
10	5 g HCOONa	1/4	0,140		
		3/4	0,290		
		1	0,333		
		2	0,333		
		3	0,333		
		4	0,333		

50 cm³ 20%ige Ameisensäure + 0,05 g Os 150 Temp. 100°.

Vers. Nr.	Zusatz	nach Std.	a	b	c
11	5 g HCOONa	1/4	0,10		
		1	0,19		
		2	0,22		
		3	0,24		
		4	0,24		

Aus diesen Daten geht hervor, daß bei der 10%igen Ameisensäure mit und ohne Natriumformiat dieselbe Höchstgeschwindigkeit = 0,333 cm³/sec auftritt (s. Vers. 6), daß der Zusatz einer

größeren Menge des Salzes diese nur in kürzerer Zeit erreichen läßt. In 20%iger Säure wird dagegen durch den Salzzusatz der Wert der Höchstgeschwindigkeit von 0,15 auf 0,24 gesteigert. Bei allen Versuchen ist nun zu beobachten, daß mit der Zeit die Lösung tiefbraun wird, was auf eine Kolloidisierung des Osmiums hinweist. Es ist deshalb wahrscheinlich, daß das Osmium eine Zeit beanspruchende Peptisierung erfährt, welche durch das Formiat begünstigt wird. Nur im kolloiden Zustand scheint das Osmium stärker katalytisch wirksam zu sein. Man versteht dann das Anwachsen der Reaktionsgeschwindigkeit zu einem Höchstwert, wenn man annimmt, daß dann die Peptisation vollständig ist.

Diese Überlegungen führten dazu, kolloides Osmium nach der Methode von Kuszel herzustellen[6]). Die erhaltenen Präparate waren sehr verschieden in ihrer Wirksamkeit. Bei einem wurde mit 0,05 g in 100 ccm 10%iger Ameisensäure + 3,4 g Natriumformiat eine Reaktionsgeschwindigkeit — die hier gleich zu Anfang ihren Maximalwert zeigte — von 2 cm^3/sec erreicht, also 6 mal so groß war wie mit der gleichen Menge Os 150. 10 g Ameisensäure wurden in $1^1/_2$ Stunden unter Entwicklung von 10 l Gas zersetzt. Ein so wirksames Präparat wiederzubekommen ist nicht gelungen.

Das dialysierte Kolloid wandert nach der Kathode, ist mithin positiv geladen und wird schon durch kleine Mengen NaOH ausgeflockt. Dadurch ist es zu verstehen, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit von formiathaltigen Lösungen der Ameisensäure plötzlich abnimmt, wenn die Säure zersetzt ist, weil von diesem Moment ab die Lösung alkalisch wird.

Man könnte freilich auch daran denken, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit der Konzentration der undissoziierten Säure proportional sei. Dagegen spricht aber der Umstand, daß Schwefelsäure- oder Salzsäurezusatz die Osmiumkatalyse vollständig unterbindet. Auch Neutralsalze wie NaCl, KCl, Na_2SO_4, Na_3PO_4 vermindern die Reaktionsgeschwindigkeit auf weniger als den zehnten Teil. Und in allen diesen Fällen tritt auch keine oder eine nur sehr geringfügige Braunfärbung der Lösung bzw. Kolloidbildung auf. Es sieht daher so aus, als ob für die ganze Erscheinung die Zusammensetzung der Lösung wenigstens in bestimmten Grenzen nur insofern maßgeblich ist, als sie die Form des Katalysators bestimmt. Während die Anionen der anorganischen Elektrolyse das Kolloid fällen, tun dies die der Monocarbonsäuren nicht.

IV. Einfluß der Menge des Katalysators.

200 cm^3 10%iger Ameisensäure + 6,8 g Formiat bei 100° C.

Vers. Nr.	g Os 150	Reaktionsgeschwindigkeit nach Std.	cm^3/sec a	cm^3/sec b
12	0,3	1/4	0,224	0,450
		1	1,110	1,302
		1 1/2	1,860	1,620
		2	1,860	1,900
13	0,1	1/2	0,239	0,382
		1	0,530	0,603
		2	0,705	0,660
		3	0,710	0,680
		3 1/2	0,710	0,680
14	0,05	1/2	0,210	0,165
		1	0,275	0,333
		2	0,333	0,333
		3	0,333	0,333
		4	0,333	0,333

Zieht man die jeweils erreichten Höchstgeschwindigkeiten in Betracht, so zeigt sich, daß dieselben proportional der verwendeten Menge des Osmiums sind.

Die bedeutende Aktivität des Osmiums im Verein mit der oben angeführten Beobachtung, daß die des Rhodiums mit dem Grade der Reinigung abnimmt, könnte darauf hindeuten, daß die katalytische Zersetzung der Ameisensäure, die Deville und Debray beim Rhodium beobachteten, auf einen Gehalt an Osmium zurückzuführen ist. Daß sehr kleine Mengen von diesem innig mit dem inaktiven Rhodium und auch mit Platin vermischt eine katalytische Wirkung in Erscheinung treten lassen, zeigen die folgenden Versuche.

100 cm^3 10%ige Ameisensäure bei 100° C.

Vers. Nr.	Metall g	Beigemengt Osmium 150 g	Nach Std.	Entwickelt cm^3 Gas	Durchschnittl. cm^3/sec	Bemerkung
15	Rh 1,0	0,0	22	6,1	—	Nur CO_2
16	Rh 0,2	0,0003	18	600	0,009	50% CO_2, 50% H_2
17	Pt 0,3	0,0	17	0,0	—	—
18	Pt 0,3	0,0003	17	27,8	0,00045	66,6% CO_2, 33,3 H_2
19	Pt 0,3	0,00003	23	7,4	0,00045	Nur CO_2

Wenn für die hier in Betracht kommenden kleinen Mengen Osmium die Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Katalysatormenge bestehen bliebe, so hätte man nach Vers. 12 bis 14 für 0,0003 g eine Reaktionsgeschwindigkeit von 0,002 cm^3/sec zu erwarten. Danach sieht es so aus, als ob Platin die Aktivität des Osmiums verringert, Rhodium dieselbe dagegen steigert.

Blackadder gibt an, daß er das Rhodium durch Behandeln mit Schwefelammonium aktivieren konnte. Dies ließ sich zwar bestätigen, nur gelang es nicht, auf diesem Wege gleich bedeu-

tende Reaktionsgeschwindigkeiten zu erhalten. 0,1 g des gereinigten Rhodiums ergaben nach dem Behandeln mit gelbem Schwefelammonium eine Höchstgeschwindigkeit von nur 0,014 cm^3/sec, während sich aus seinen Versuchen eine solche von etwa 0,15 errechnet. Freilich ist über die Menge des von ihm verwendeten Rhodiums nichts zu ersehen. Da es ausgeschlossen erscheint, daß das fünfmal gereinigte Rhodium noch Osmium enthielt, so muß es wohl als sicher gelten, daß auch das Rhodium durch gewisse Behandlung aktiviert werden kann. Fraglich ist es nur, ob es sich dann um eine reine Metallkatalyse wie beim Osmium handelt. Auch bei letzterem Metall ließ sich eine anfängliche Verstärkung der Aktivität durch Schwefelung feststellen, die aber bald auf den Höchstwert absank, den es ohne dieselbe zeigte.

Jedenfalls hat man im Osmium einen Katalysator, bei dem das Metall selbst in bedeutend verstärktem Maße die Zersetzung der Ameisensäure in Kohlensäure und Wasserstoff herbeiführt und bei dem die Schwierigkeiten, ein aktives Präparat zu bekommen, denen man beim Rhodium begegnet, wegfallen.

Auch andere Monocarbonsäuren, wie die Essigsäure und Benzoesäure, vermögen das Osmium katalytisch zu zersetzen. Es ist noch nicht gelungen, diese in solchem Umfang durchzuführen, daß über die Natur der dabei auftretenden Produkte mit Sicherheit etwas ausgesagt werden kann.

Zusammenfassung.

Die von Deville und Debray beschriebene Zersetzung der Ameisensäure in Kohlensäure und Wasserstoff durch Rhodium wird als sehr geringfügig befunden. Mit dem Grade der Reinheit des Metalls sinkt seine Aktivität.

Dagegen erweist sich das Osmium von beträchtlicher Wirksamkeit. Es wird der Einfluß der Herstellung des Metalls, seiner Menge und der Zusammensetzung der Lösung auf die Zersetzungsgeschwindigkeit studiert. Mit 0,3 g Osmium ließ sich in 10%iger, 3,4% Natriumformiat haltiger Ameisensäure eine Zerfallsgeschwindigkeit von nahe 2 cm^3/sec erreichen.

Alle Einflüsse, welche eine Kolloidisierung des Osmiums begünstigen, scheinen seine Aktivität zu erhöhen.

Dresden, April 1932. Physikalisch-chemisches Institut der Techn. Hochschule Dresden.

(Eingelaufen: 10. April 1922.)

1) A. **420**, 241 (1920). El.Ch.Z. **27**, 558 u. 563 (1921). B. **54**, 3214 (1921). — 2) C.r. **78**, 1782 (1874). — 3) Ph.Ch. **57**, 14 (1907). — 4) Ph.Ch. **81**, 385 (1913). — 5) Wegen der gyrophoren Eigenschaft des bei niederen Temperaturen reduzierten Osmiums. — 6) The Svedberg, Kolloide.

ÜBER DIE TECHNISCHE VERARBEITUNG BLEIHALTIGER ROHSTOFFE AUF DEM WEGE ÜBER BLEITETRACHLORID.

Von Prof. Dr. *Alexander Nathansohn*.
Unter Mitwirkung von Dr. *Felix Leyser*.
Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.

Es ist bekannt, daß die Verarbeitung von Blei-Zinkerzen auf außerordentliche Schwierigkeiten stößt, wenn in ihnen der Bleiglanz und die Zinkblende so eng miteinander verwachsen sind, daß alle physikalischen Methoden der Aufbereitung, also der Trennung vor Einsetzen der eigentlichen Hüttenprozesse, versagt: das Blei wirkt ebenso störend bei der Zinkdestillation wie das Zink beim Verschmelzen des Erzes auf Blei, und so ist es trotz zahlreicher Verbesserungen der schmelzflüssigen Hüttenprozesse auf diesem Gebiete noch nicht gelungen, ein völlig befriedigendes Verfahren zur Verarbeitung derartigen Materials zu finden, wie es auch vor allem in Deutschland am Rammelsberge bei Goslar in großen Mengen vorhanden ist.

Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, diese Erze auf nassem Wege zu verarbeiten, unter anderem auch durch Herstellung von Laugen, die eine elektrolytische Gewinnung der Metalle gestatten. Aber obwohl man glauben sollte, daß bei dem großen Gegensatz, den Zink und Blei in bezug auf die Löslichkeit ihrer Chloride und Sulfate aufweisen, dies eine sehr leichte Aufgabe wäre, stößt man auch hierbei auf bedeutende Schwierigkeiten. Das liegt daran, daß die Erze, die die Metalle meist als Sulfide enthalten, von Säuren schwer angegriffen werden. Will man daher die Laugung mit Salzsäure oder Schwefelsäure durchführen, so muß man Blei und Zink erst durch Abrösten säurelöslich machen. Das stößt aber namentlich bei den gemischten Erzen auf Schwierigkeiten. Röstet man vollständig ab, so erfolgt leicht die Bildung von säureunlöslichen Zinkferriten, da Eisen in derartigen Materialien niemals fehlt; verfährt man aber behutsam, so gelingt eine vollständige Abröstung bei gemischten Erzen nicht, der Bleiglanz sintert zusammen und schließt dabei noch unzersetzte Teile von Zinkblende ein.

Solche sulfidischen Mischerze können also roh oder unvollständig abgeröstet, nur unter Zuhilfenahme von Oxydationsmitteln aufgeschlossen werden. Ferrisalze, mit denen man anfangs Versuche machte, sind nicht wirksam genug, und so bleibt als für die Technik zugängliches Reagens nur das Chlor übrig.

Der Versuch, sulfidische Blei-Zinkerze mit

Hilfe von Chlor aufzuschließen, ist bereits vor einer Reihe von Jahren gemacht worden, und zwar von Borchers. Dabei gelangte aber dieser Autor nicht zu einer Trennung von Blei und Zink während der Laugung[1]). Nach seiner Beschreibung wurden die Erze unter leichtem Erwärmen in einer magnesium- und natriumchloridhaltigen Lösung mit Chlor behandelt. Dabei ging nach seinen Angaben Zink als Zinkchlorid und Blei als Bleichlorid in Lösung. Aus dieser Lösung fiel ein Teil des Bleichlorids beim Abkühlen aus. Der bleichloridhaltige Rückstand wurde mit heißem Wasser gelaugt, sämtliche Laugen vereinigt und eingedampft; aus der Schmelze des so erhaltenen Gemisches von Bleichlorid und Zinkchlorid sollten durch Elektrolyse zunächst Legierungen der beiden Metalle gewonnen und dann auf hüttenmännischem Wege weiter verarbeitet werden.

Es fiel mir bei diesen Angaben auf, daß Borchers eine Trennung von Blei und Zink in der wäßrigen Lauge nicht einmal angestrebt zu haben schien. Er macht einen Zusatz von Magnesiumchlorid zum ausdrücklichen Zweck, das Bleichlorid teilweise in Lösung zu bringen. Es wäre natürlicher erschienen, zunächst nur die Lösung des Zinks anzustreben und das Blei nach Möglichkeit vollständig im Rückstande zu erhalten, was man bei der Schwerlöslichkeit von Bleichlorid und Bleisulfat doch hätte erwarten dürfen. Mit diesem Ziel führte ich meine ersten Versuche aus. Ich benutzte dazu ein sehr reiches Konzentrat von gemischten Otavierzen, die neben beträchtlichen Mengen von Zink und Kupfer etwa 30% Blei enthielten. Wenn es hier gelang, das Zink und das Kupfer völlig auszulaugen, dann wäre dadurch allein der prozentuale Bleigehalt des Rückstandes dermaßen gestiegen, daß man auf diesem Wege direkt zu einer Trennung in ein hüttenfähiges Bleiprodukt und kupfer-zinkhaltige Laugen gelangt wäre. Das erwies sich als undurchführbar: In einer Reihe von Versuchen ging immer eine größere oder geringere Menge von Blei mit in Lösung. Ich setzte dann weiterhin zum Teil recht erhebliche Mengen von Natrumsulfat zu, aber auch diese Maßregel blieb ohne Erfolg: Auch jetzt zeigten sich noch Unregelmäßigkeiten und der Übergang größerer Bleimengen in die Lauge.

Die Ursache dieser Unregelmäßigkeiten zeigte sich schließlich in folgendem: Die Chlorierung war vorgenommen worden, indem das Gas zwei Stunden lang durch Schüttelflaschen, die mit einer Suspension von 40 g Erz in 200 g Wasser beschickt waren, durchgeleitet wurde. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Lauge vom ungelösten Rückstande durch Filtrieren getrennt, und lediglich, um bei dieser Operation nicht durch Chlorgas belästigt zu werden, habe ich vor Öffnen der Chlorierungsflaschen das Chlor durch einen Luftstrom ausblasen lassen. Auf diese Operation, die ich zunächst für ganz unwesentlich hielt, legte ich kein weiteres Gewicht. Sie wurde einmal längere Zeit, einmal kürzere Zeit vorgenommen, und nun zeigte sich, daß mit dieser Prozedur auch die Unregelmäßigkeiten im Verhalten des Bleis zusammenhingen. War kürzere Zeit ausgeblasen worden, so fand sich mehr Blei in der Lauge als bei langem Ausblasen. Nachdem diese Beobachtung einmal gemacht war, wurden die Versuche systematisch vorgenommen: Nach der Chlorierung wurde die Lauge sofort durch Filtration vom Rückstande getrennt. Es zeigte sich, daß der Rückstand praktisch bleifrei war, das ganze Blei war in der Lauge gelöst. Blies man jetzt durch diese Lauge einen Luftstrom hindurch, so fiel Bleichlorid aus, und zwar innerhalb nicht zu langer Zeit praktisch das gesamte in Lösung gegangene Blei, während nur eine kleine Menge Bleichlorid in der Lauge gelöst zurückblieb. Dieses eigentümliche Verhalten beruht darauf, daß unter den beschriebenen Verhältnissen das Blei nicht in Bleichlorid übergeht, sondern in eine leicht lösliche Verbindung von Bleitetrachlorid: in Bleichlorwasserstoffsäure oder ihre Salze. Man kann das leicht demonstrieren, indem man die bleihaltigen Laugen alkalisch macht. Es fällt dann nicht weißes Bleihydroxyd, sondern Bleisuperoxyd aus.

Wir verfügen also in dem hier kurz beschriebenen Verfahren über eine Reaktion, die es erlaubt, aus bleihaltigen sulfidischen Erzen das Blei neben anderen Metallen in Lösung zu bringen, und zwar gelingt das mit verhältnismäßig geringen Wassermengen, denn man kann in der beschriebenen Weise aus Erzen Bleilösungen herstellen, die bis 8% Blei gelöst enthalten; der Prozeß geht aber auch außerordentlich rasch vor sich, denn man kann ihn in zwei bis drei Stunden durchführen, und ebenso leicht ist die Wiedergewinnung des Bleis als Chlorid aus der Lauge. Wie wir sehen, ist es dazu nur nötig, das überschüssige Chlor zu entfernen. Das kann sowohl durch Ausblasen mit Luft geschehen, als auch durch Reduktion mit irgendeinem Reduktionsmittel, wie z. B. Eisenchlorür oder schwefliger Säure.

Dieser Aufschluß bleihaltiger Materialien mit Chlor gelang zunächst nur mit sulfidischen Erzen, nicht aber mit irgendwelchen Blei-Zink-Produkten, die die Metalle in elementarer oder oxydischer Form enthielten. Es zeigte sich aber bald — und wir werden gleich sehen, worauf dieser Umstand beruht —, daß auch solche Materialien mit derselben Leichtigkeit und Vollständigkeit aufgeschlossen werden können, wenn man sie mit sulfidischem Material vermischt.

Wir haben also in der Bildung hochchlorierter Bleiverbindungen einen geradezu idealen Prozeß für die nasse Metallurgie. Diese Verbindungen sind leicht löslich und entstehen außerordentlich leicht. Sie sind unter den Bedingungen,

unter denen sie gebildet werden, beständig genug, um neben reichlichen Mengen von Schwefelsäure, die bei der Oxydation des sulfidischen Materials entstehen, in Lösung zu bleiben, und sind andererseits wiederum labil genug, um durch Entfernen des Chlors, sei es durch Ausblasen, sei es durch Behandeln mit Reduktionsmitteln, rasch und vollständig zu zerfallen. Es muß daher wundernehmen, daß bisher noch niemals der Versuch gemacht worden ist, und überhaupt noch nicht daran gedacht wurde, diese Reaktion in den Kreis der naßmetallurgischen Verfahren zu ziehen, obwohl, wie Hommel[2]) erst vor zwei Jahren schrieb, „in neuerer Zeit wohl keine Reaktion unversucht gelassen worden ist, die eine Trennung des Zinks von Blei auf nassem Wege ermöglichen könnte".

Trotzdem sind die für die technische Bleigewinnung hervorragend günstigen Eigenschaften des vierwertigen Bleis teils unbeachtet, teils unbekannt geblieben: Die außerordentliche Leichtigkeit, mit der das Blei aus den Erzen in Lösung gebracht und aus den Laugen durch Ausblasen des Chlors wiedergewonnen werden, die Tatsache, daß, solange die Lösungen mit Chlor gesättigt sind, selbst Schwefelsäure kein Blei aus ihnen niederschlägt, und endlich der glückliche Umstand, daß sich mit Schwermetallen keine unlöslichen Komplexverbindungen bilden.

Die Zusammensetzung der bei diesem Prozeß entstehenden Verbindungen ist im Jahre 1893 von Friedrich[3]) einwandfrei festgestellt worden. Er versetzte Bleilösungen, die auf dem beschriebenen Wege erhalten waren, mit Chlorammonium, wobei sich gelbe Kristalle ausschieden, das Ammoniumsalz der Bleichlorwasserstoffsäure: $(NH_4)_2PbCl_6$. Behandelt man die getrockneten Kristalle dieses Salzes mit Schwefelsäure, so scheidet sich eine ölige, gelbe Flüssigkeit ab, $PbCl_4$, das Bleitetrachlorid, das mit viel Wasser behandelt hydrolysiert wird unter Bildung von Salzsäure und Bleisuperoxyd. Die Reaktion, die bei der Chlorierung von Bleichlorid in Lösung von Salzsäure oder Alkalichloriden vor sich geht, ist also eine doppelte: Es bildet sich zunächst Bleitetrachlorid, und dieses tritt mit der Salzsäure oder den Chloriden zu einem Komplexmolekül der beschriebenen Zusammensetzung zusammen. Chloriert man Bleichlorid in wäßriger Suspension, so bildet sich Bleisuperoxyd. Es entsteht also wohl Bleitetrachlorid, dieses hat aber keine Gelegenheit, Doppelchloride zu bilden, wird durch Wasser hydrolysiert, und so tritt allmählich eine Überführung des Chlorbleis in Bleisuperoxyd ein.

Besonders wichtig für die technische Verwertung der Reaktion und die Art der Durchführung des Prozesses ist die Frage, wieviel Blei man durch Chlorierung in Lösung bringen kann, und unter welchen Bedingungen diese Menge am größten ist. Sobrero und Selmi[4]) waren die ersten, die suspendiertes Bleichlorid und Chloridlösungen mit Chlor reagieren ließen. Nach ihren Angaben wurden auf 9 Mole NaCl ein Mol Bleichlorid gelöst. Das Verhältnis erscheint sehr ungünstig, für die technische Verwertung der Reaktion fällt aber das hohe Atomgewicht des Bleis außerordentlich stark in die Wagschale: Es ist ja $3^1/_2$ mal so groß als das Molekulargewicht von NaCl. Die Angaben der genannten Autoren scheinen zunächst keinen Glauben gefunden zu haben. Sie wurden aber von Nicklès[5]) bestätigt, welcher schreibt, man müsse, um die Reaktion in möglichst ausgiebigem Umfange zu erhalten, konzentrierte Chloridlösungen verwenden. Er erhielt dabei aber Ausbeuten, die erheblich geringer sind, als die von Sobrero und Selmi.

Die Aufklärung dieses Widerspruches findet sich in einer kurzen, aber sachlich sehr zutreffenden Notiz von Ditte[6]), welcher zeigt, daß die günstigsten Bedingungen für die Reaktion vorliegen, wenn man sich einer Salzsäure mittlerer Konzentration bedient: in einer Säure, die 25 % HCl enthielt, gingen 17,5 % $PbCl_2$ in Lösung, in einer 48 %igen Säure dagegen nur 4,2 %.

Wir haben nun das Auflösen des Bleichlorids in Salzsäure und Chloridlösungen verschiedenster Konzentration untersucht und haben dabei folgendes gefunden. Wendet man Salzsäure an, so steigt zunächst das molare Verhältnis des aufgelösten Bleichlorids zu der nach Beendigung der Reaktion in der Lösung enthaltenen Salzsäure mit steigender HCl-Konzentration an; es betrug beispielsweise in einer 0,36 n HCl-Lösung 0,12, in 1,78 n HCl 0,18; mit anderen Worten: mit der Steigerung der Salzsäurekonzentration steigt in diesem Bereich die Menge des aufgelösten Bleichlorids stärker als im proportionalen Verhältnis. Daß das mit der Lage des Gleichgewichts zusammenhängt, läßt sich leicht erweisen: verdünnt man eine Lösung von der letztgenannten Konzentration, die mit Bleichlorid unter Einleiten von Chlor gesättigt ist, mit Chlorwasser, so zersetzt sich ein Teil des gebildeten Tetrachlorid-Doppelsalzes, und es scheidet sich Bleichlorid aus; es stellt sich dabei derselbe Gehalt an dem gelösten Komplexsalz her, wie man ihn erreicht, wenn man von vornherein eine verdünnte Säurelösung anwendet. Die konzentriertesten Bleilösungen, die man auf diese Weise mit Salzsäure erhält, enthalten in 2 n HCl-Lösung ca. 16 % Pb gelöst. Geht man mit der Salzsäurekonzentration über den genannten Wert hinaus, dann sinkt die Menge des gelösten Bleichlorids so wie es bereits Ditte angegeben hat.

Verwendet man statt Salzsäure KCl, so erhält man in ganz niedrigen Konzentrationen eine etwas größere Menge Blei in der Lösung. Beispielsweise fanden wir in einer 0,32 n Kaliumchloridlösung das molare Verhältnis Pb · KCl = 0,14. Es steigt aber bei weiterer Erhöhung der Chlorkaliumkonzentration nur sehr wenig an und geht

nicht über 0,15 hinaus. Dementsprechend enthalten die konzentrierten Bleilösungen an Chlorkalium nur etwa 12% Pb. Annähernd so hoch wie beim Kaliumchlorid sind die Werte beim Natriumchlorid, ein klein wenig niedriger beim Lithiumchlorid, wo wir in 0,33 n Lithium-Lösungen nur 0,09 als molares Verhältnis zwischen Pb und Lithiumchlorid erhalten.

Für genaue Untersuchungen des Gleichgewichtes zwischen den reagierenden Stoffen sind die Konzentrationen, die für die technische Verwertung in Frage kommen, nicht geeignet. Sie sind so hoch, daß die undissoziierten Anteile eine große, nicht übersehbare Rolle spielen. In großen Zügen läßt sich jedoch folgendes sagen: da ein Mol Bleichlorid mit je zwei Mol Salzsäure, bzw. Chlorid reagiert, sollten unter reinen Bedingungen die Menge des in Lösung gehenden $PbCl_2$ dem Quadrat der Chlorionenmenge proportional sein. Dem entspricht qualitativ, wie wir gesehen haben, die Tatsache, daß bei Salzsäure das molare Verhältnis Pb : HCl zunächst ansteigt. Daß es aber bei noch weiter steigender Konzentration wieder abnimmt, ist ein Zeichen dafür, daß die Stabilität der Bleichlorwasserstoffsäure und ihrer Salze von irgendwelchen Bedingungen abhängt, die wir zur Zeit noch nicht übersehen. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die Hydratation ihrer Moleküle eine gewisse Rolle dabei spielt, etwa in dem Sinne, daß die hydratisierten Moleküle beständiger sind, als die unhydratisierten, und daß die Unbeständigkeit in höheren Säurekonzentrationen mit einer Abnahme der Hydratation in diesen Lösungen zusammenhängt. In diesem Sinne würde der Umstand sprechen, daß sich bei Verwendung von Kaliumchlorid größere Konzentrationen erzielen lassen als in Lithiumchloridlösungen, was der Stellung der betreffenden Kationen in der lyotropen Reihe entspricht. Das Lithiumion hat die stärkste Neigung sich selbst zu hydratisieren und dementsprechend anderen Stoffen Hydratationswasser zu entziehen.

In gleicher Weise wären entsprechende Versuche mit Chloriden zweiwertiger Metalle zu deuten. Chlorcalcium und Chlormagnesium verhalten sich bezüglich ihres Lösungsvermögens etwa so, wie Lithium. Zink dagegen hat fast gar kein Lösungsvermögen für Bleichlorid: das Zinkion, das die stärkste Neigung hat, sich zu hydratisieren, bildet das unbeständigste Salz der Bleichlorwasserstoffsäure. Unter allen Umständen ist aber die Tatsache interessant, daß die Säure selbst stabiler ist als alle ihre Salze. Man kann von ihr höhere Konzentrationen erzeugen, als von irgendeiner ihrer Verbindungen.

Die Tatsache, daß das Zinksalz so unbeständig ist, ist für die Verwendung der Reaktion in technischer Beziehung von Bedeutung. Es wurde bereits die Tatsache kurz erwähnt, daß oxydische Bleizinkprodukte direkt nicht nach dem Tetrachloridverfahren behandelt werden können, wohl aber nach Mischung mit sulfidischen Produkten. Das liegt einfach daran, daß das in den unvermischten Materialien entstehende Chlorzink nicht imstande ist, Bleichlorid aufzulösen, wohl aber die Salzsäure, die bei der Chlorierung sulfidischen Materials gebildet wird. Natürlich kann man zum Aufschluß der oxydischen Materialien Salzsäure oder geeignete Salzlösungen hinzusetzen.

Für die praktische Anwendbarkeit des Tetrachloridprosesses ist die Tatsache entscheidend, daß in chlorgesättigten Lösungen so wenig Bleiionen gelöst sind, daß Schwefelsäure sie nicht fällt; denn mit schwefelsäurehaltigen Lösungen hat man es bei der Chlorierung sulfidischen Materials immer zu tun. Nur löst sich bei Gegenwart von SO_4'' etwas weniger Bleichlorid auf, so daß man beim Chlorieren sulfidischer Erze nur zu etwa 8%igen Bleilösungen gelangt. Ebensowenig wird die Reaktion durch Molybdänsäure gestört, so daß man auch Gelbbleierz (Bleimolybdat) nach dem Tetrachloridverfahren auflösen kann.

Man erhält also durch praktische Anwendung dieser Reaktion aus beliebigen Bleizinkmaterialien Bleichlorid in festem Zustand und Chlorzinklaugen, und die Verbesserung der Methoden für die elektrochemische Verarbeitung dieser Produkte bildet nunmehr eine wichtige Aufgabe.

(Eingelaufen: 27. Mai 1922.)

1) Vgl. Borchers Elektrometallurgie. 3. Aufl., S. 390ff. (1903). — 2) Hommel, Metall und Erz. Bd. XVI, S. 564 (1919). — 3) Friedrich, B. S. 1434 (1893). — 4) Vgl. Jb.Ch. S. 322 (1850). — 5) Nicklès, C.r. **63**, S. 1118 (1867). — 6) Ditte, C.r. **91**, S. 765 (1881).

ÜBER DIE ABSOLUTE GRÖSSE DER ENTROPIE UND IHRE RELATIVEN ÄNDERUNGEN.

Von *Vladimir Njegovan*.

Einleitung.

Der absolute Wert der Entropie war bis vor kurzem nicht bekannt. Wir haben uns auch um ihn gar nicht viel gekümmert, da uns ja nur ihre Änderungen interessierten. Erst durch die neuesten Arbeiten Nernsts und Plancks wurde die Möglichkeit geschaffen, den absoluten Wert der Entropie in vielen Fällen bestimmen zu können. Sobald wir aber den absoluten Wert der Entropie in Betracht nehmen, zeigen sich die Änderungen der Entropie in anderem Bilde als sonst, wir können jetzt von der relativen Größe dieser Änderungen sprechen. Unsere Aufgabe soll sein auf eine Ähnlichkeit, Analogie, sogar eine, wenn

auch annähernde Proportionalität der Änderungen des absoluten Wertes der Entropie einerseits und den entsprechenden Änderungen der Wärmekapazität anderseits aufmerksam zu machen. Wir vergleichen hier eine theoretisch abgeleitete mit einer experimentell ermittelten Größe. Wenn aber zwischen beiden eine Analogie, ja eine Proportionalität besteht, so sollten beide auch gleichartig behandelt werden, ohne Rücksicht darauf wie wir zu beiden Begriffen gekommen sind. Wir vernachlässigen zum Beispiel in vielen Fällen relativ kleine Änderungen der Wärmekapazität und nehmen diese als konstant an. Warum sollten wir auch die entsprechenden Änderungen der Entropie in analogen Fällen nicht vernachlässigen, wenn sie von derselben Größenordnung sind? Wir machen dabei einen relativ kleinen Fehler und die ganze Angelegenheit erscheint uns in bedeutend einfacherem Lichte als sonst. Wenn wir uns aber nicht entschließen können den absoluten Wert der Entropie in besonderen Fällen als konstant anzunehmen, so wäre es konsequent, auch die Konstanz der Wärmekapazität aufzugeben und ihre Variabilität mit der Temperatur, Druck, Volumen immer, auch bei idealen Gasen, hervorzuheben. Dieses letztere Verfahren wäre strenger, aber weniger anschaulich.

Wir hätten also hier zwei Verfahren zu unterscheiden:

1. Wir nehmen alle, wenn auch relativ sehr kleine Änderungen der Wärmekapazität wie auch alle entsprechenden Änderungen des absoluten Wertes der Entropie in Betracht. Dieses Verfahren hätte keine sehr weitgehenden Konsequenzen. So müßten wir z. B. die Konstanz der Wärmekapazität (Gesetz von Clausius) bei idealen Gasen prinzipiell aufgeben, da es sich gezeigt hat, daß diese von der Temperatur und dem Drucke (Volumen) doch abhängig sind.

2. Wir stehen auf dem Standpunkte der Konstanz der Wärmekapazität (innerhalb gewissen Grenzen). Wir vernachlässigen also ihre unbedeutenden Änderungen mit der Temperatur, Druck, Volumen, folglich werden wir auch die entsprechenden Änderungen des absoluten Wertes der Entropie vernachlässigen, wenn sie relativ klein und von derselben Größenordnung wie die Änderung der Wärmekapazität sind.

Wir werden uns in der vorliegenden Arbeit eingehender mit dem zweiten Verfahren beschäftigen und einige Konsequenzen anführen, zu welchen uns die Vernachlässigung der relativ kleinen Entropieänderungen führen würden. Wir wollen zum Schlusse versuchen, die Definition der irreversiblen Prozesse in Einklang damit zu bringen.

Das Verhältnis der Wärmekapazität zum absoluten Werte der Entropie[1]).

Wir müssen zuerst das Verhältnis zwischen der Wärmekapazität und dem absoluten Werte der Entropie untersuchen. Da aber die Wärmekapazität bzw. die Entropie bei Gasen am gründlichsten durchforscht sind, will ich mich hier vorläufig nur auf diese Stoffe beschränken.

Betrachten wir jetzt die Wärmekapazität der Gase. Sie ist proportional der Masse in g (n) und der spezifischen Wärme (c).

$$k = n \cdot c.$$

Beide Faktoren (n und c) sind veränderlich. Während sich n unbegrenzt durch Zuführen oder Abführen der Masse ändern kann, ist die spezifische Wärme c eines und desselben Gases in verhältnismäßig kleinem Maße veränderlich. Die spezifische Wärme ist abhängig von der Temperatur und von den Drucke (Volumen). Wir können allgemein schreiben

$$c = f(T, p)$$

und

$$c = \varphi(T, v),$$

so daß unsere obige Formel jetzt die Form hat

$$k = n \cdot f(T, p) \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (1)$$

oder

$$k = n \cdot \varphi(T, v) . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (2)$$

Aus den Formeln (1) und (2) ersehen wir das die Kapazität einerseits direkt von der Masse abhängig ist, während sie anderseits nur einer Funktion der Temperatur, des Druckes, bzw. des Volumens proportional ist, wobei natürlich f und φ für verschiedene Stoffe verschiedenen Wert haben. Alle diese Änderungen der Wärmekapazität werden durch direkte experimentelle Messungen beobachtet. Die Abhängigkeit der Wärmekapazität von der Masse ist uns selbstverständlich und augenscheinlich; die Änderungen dagegen, welche die Temperatur, der Druck oder das Volumen hervorrufen, sind weniger auffallend und experimentell schwer nachweisbar, so daß es kein Wunder ist, wenn wir die spezifische Wärme als eine konstante Größe betrachten. Durch solche Auffassung erscheinen uns viele physikalische Prozesse einfacher und auch die Rechnungen mit den spezifischen Wärmen werden einfacher. Das gilt besonders dann, wenn die Temperatur-, Druck- und Volumenintervalle nicht zu groß sind. Mit anderen Worten, wir haben zwei Änderungsarten der Wärmekapazität, eine auffallende und eine verschwindende. Erst in neuester Zeit wurde dieser zweiten Änderungsart eine besondere Aufmerksamkeit geschenkt.

Unter der spezifischen Wärme der Gase wollen wir nur die sogenannte wahre spezifische Wärme im Sinne Clausius' verstehen. Erwärmen wir nämlich das Gas unter konstantem Drucke, so zerfällt die zugeführte Wärmemenge (dQ) in drei Teile: 1. die Zunahme der kinetischen Energie oder den Teil, der die Temperaturerhöhung bewirkt hat (dW); 2. die innere Arbeit (dP) und 3. die äußere Arbeit (dL)

$$dQ = dW + dP + dL.$$

Um aber unsere Betrachtungen zu vereinfachen, eliminieren wir den Addend dL, indem wir die Erwärmung bei konstantem Volumen durchführen.

Wir bekommen:

$$dQ = dW + dP.$$

Nach Clausius verschwindet bei Gasen der Addend dP. Somit wäre die wahre spezifische Wärme dW/dT fast identisch mit der spezifischen Wärme bei konstantem Volumen (c_v).

Wir gehen jetzt zu der Betrachtung der Entropie der Gase über. Die Thermodynamik gibt uns für 1 g eines Gases folgenden Ausdruck:

$$s = c_v \ln T + R/m \ln v + \text{konst.}$$

Für die Entropieänderung bei konstantem Volumen (s_v) reduziert sich obige Gleichung auf

$$s_v = c_v \ln T + \text{konst.} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Aus dieser Gleichung ersieht man deutlich, daß die Entropie bei der Temperaturerhöhung wächst. Besonders auffallend ist das in den sogenannten Entropie- oder ST-Diagrammen. Da es sich aber in der Thermadynamik nicht um die Entropie selbst, sondern um die Entropieänderungen handelt, nimmt man bei den graphischen Darstellungen den Wert der Entropie bei 0° C gleich Null und betrachtet den Entopiezuwachs von 0° C aufwärts ohne Rücksicht auf ihre absolute Größe, wie das auch aus der Fig. 1 ersichtlich ist, wobei $c_v = 1$ angenommen wurde. Der Entropiezuwachs wird durch die logarithmische Kurve dargestellt (Fig. 1).

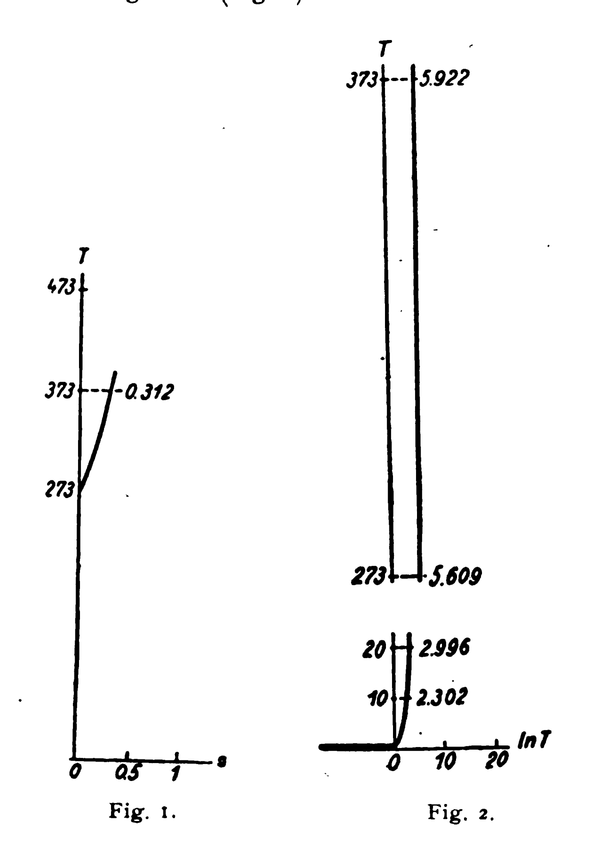


Fig. 1. Fig. 2.

Wir wollen auf einige Eigenschaften dieser Kurve hinweisen. Nehmen wir den einfachsten Fall, wo c_v gleich eins ist und die Integrationskonstante den Wert Null annimmt. Die Gleichung wird dann lauten

$$s = \ln T.$$

Übertragen wir die Werte für s auf die Abszisse und die Werte für T auf die Ordinate, so bekommen wir vorstehende Fig. 2. Für $T = 0$ wird $s = \infty$, für $T = 1$, $s = 0$ und für T größer als eins wächst s im Anfange schnell, bis die Kurve für höhere T-Werte schon sehr steil steigt, so daß sie kaum von einer Parallele zur Ordinatenachse zu unterscheiden ist. (In der Zeichnung ist ein großer Teil der Kurve aus Raummangel fortgelassen.)

Der relative Zuwachs des Logarithmus ist sehr klein und um so kleiner, je höher T ist. Es ist leicht einzusehen, daß der Faktor c_v (Gl. 3) auf den relativen Zuwachs des s ohne Einfluß ist. Die Integrationskonstante dagegen (Gl. 4) hat einen Einfluß, den wir nicht außer Betracht lassen dürfen. Diese Konstante kann natürlich auf den absoluten Entropiezuwachs keine Wirkung haben, dagegen wird der relative Entropiezuwachs um so kleiner, je größer diese Integrationskonstante ist. Bei den graphischen Darstellungen in den Entropiediagrammen scheint uns auf den ersten Blick dieser Zuwachs der Entropie mit wachsender Temperatur bedeutend zu sein, weil wir der Übersichtlichkeit wegen die Entropieeinheiten hundert und mehrere hundert Male größer als die Temperatureinheiten wählen, wobei auch dazu noch der absolute Wert der Entropie nicht in den Diagrammen zur Darstellung gebracht wird, so daß wir uns daraus keine Vorstellung über die relative Entropieänderung bei Temperaturwechsel bilden können.

Denken wir uns durch den Punkt 5,609 in der Fig. 2 die Ordinatenachse gezogen, so würden wir die Fig. 1 in unverzogener Form bekommen.

Wir dürfen aber nicht vergessen, daß der c_v-Wert nicht konstant ist — er wächst gewöhnlich mit der Temperatur. Es wird somit notwendig auch der Entropiezuwachs größer sein als der Zuwachs der spezifischen Wärme, da sich hier der Faktor ln T, wenn auch schwach, geltend macht. Es wird uns interessieren, inwiefern die Integrationskonstante diese Wirkung des ln T paralisiert und ob sich beide Größen vielleicht auch parallel ändern, oder mit andern Worten, ob die Entropie proportional der spezifischen Wärme verläuft. Um diese Frage zu lösen, wollen wir versuchen, für einige Gase auf Grund des vorhandenen experimentellen Materials die absoluten Werte der Entropie in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur und dem Drucke (Volumen) zu berechnen und die so erhaltenen Werte mit den experimentell beobachteten Werten der Wärme kapazitäten zu vergleichen.

Das Nernstsche Wärmetheorem gibt uns die Mittel, diese Rechnung durchzuführen. Dieses Prinzip in der Planckschen Fassung ermöglicht uns, die Ingrationskonstante in den Entropiegleichungen der Gase zu berechnen[2]).

Für die molekulare Entropie der Gase haben wir die bekannte Gleichung:

$$S = C_p \ln T - R \ln p + k_1 .$$

Nach Planck ist

$$k_1 = a + C_p, \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (4)$$

wo a zu Nernsts chem. Konstante in folgender Beziehung steht:

$$a = \mathfrak{C} \cdot R \cdot 2{,}3026 \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (5)$$

Nernst hat für viele Gase diese Konstante $\mathfrak{C}$ berechnet[3]).

Aus (4) und (5) folgt:

$$k_1 = \mathfrak{C} \cdot R \cdot 2{,}3026 + C_p .$$

Schreiben wir

$$\mathfrak{P} = \mathfrak{C} \cdot R \cdot 2{,}3026 = 4{,}571\,\mathfrak{C}, \quad . \; . \; . \quad (6)$$

so lautet die obige Gleichung, wenn wir auf die Briggschen Logarithmen übergehen:

$$S = 2{,}3026\, C_{p,T} \log T - 4{,}571 \log p_{at} + \mathfrak{P} + C_{p,T}, (7)$$

wo $C_{p,T}$ die molekulare Wärme unter konstantem Drucke bei der Temperatur T bedeutet.

Für $p = RT/v$ folgt

$$S = C_v \ln T + R \ln v + k_2,$$

wo

$$k_2 = k_1 - R \ln R$$

ist.

Wenn wir v in Litern ausdrücken, müssen wir, um alles auf dasselbe Maß zu reduzieren, die Literzahl noch mit 24,19 multiplizieren und wir erhalten, wenn wir auf die Briggschen Logarithmen übergehen,

$$S = 2{,}3026\, C_{v,T} \log T + 4{,}571 \log v_1 \cdot 24{,}19 + \mathfrak{P} - 2{,}3026\, R \log R + C_{p,T}$$

$$= 2{,}3026\, C_{v,T} \log T + 4{,}571 \log v_1 + 4{,}96 + \mathfrak{P} + C_p .$$

Für

$$\mathfrak{P} + 4{,}96 = \mathfrak{B}$$

erhalten wir

$$S = 2{,}3026\, C_{v,T} \log T + 4{,}571 \log v_1 + \mathfrak{B} + C_{p,T}, (8)$$

wo $C_{v,T}$ die molekulare Wärme bei konstantem Volumen bei der Temperatur T deutet.

In der Tabelle I sind einige $\mathfrak{C}$-Werte nach Nernst[4]) nebst den Werten für $\mathfrak{P}$ und $\mathfrak{B}$, die nach den obigen Darlegungen ausgerechnet sind, eingetragen. Bei der Rechnung wurde angenommen:

$$C_{p,T} = C_{v,T} + R \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (9)$$

In der Tabelle II sind die C_v-Werte[5]) nach Nernst und S_v-Werte, welche nach unseren Darlegungen ausgerechnet sind, eingetragen. Für jede Temperatur ist auch das Verhältnis S_v/C_v eingetragen[6]).

Die Gase O_2, N_2, HCl, CO haben identische C_v-Werte für alle Temperaturen.

Tafel I.

Gas	$\mathfrak{C}$	$\mathfrak{P} = 4{,}571\,\mathfrak{C}$	$\mathfrak{B} = 4{,}96 + \mathfrak{P}$
H_2	1,6	7,31	12,27
N_2	2,6	11,88	16,84
O_2	2,8	12,80	17,76
Cl_2	3,1	14,17	19,13
CO	3,5	16,00	20,96
NO	3,5	16,00	20,96
H_2O	3,6	16,46	21,42
CO_2	3,2	14,63	19,59
NH_3	3,3	17,07	20,04
HCl	3,0	13,71	18,67
SO_2	3,3	15,08	20,04

Tafel II.

	H_2			Q (N_2, HCl, CO)			CO_2 (SO_2)		
T^0	C_v	S_v	π	C_v	S_v	π	C_v	S_v	π
273	4,75	51,82	**10,9**	4,90	58,31	**11,9**	6,80	72,69	**10,6**
373	4,78	53,50	**11,1**	4,93	60,04	**12,1**	7,43	79,18	**10,6**
573	5,02	57,32	**11,4**	5,17	63,92	**12,3**	8,53	90,45	**10,6**
773	5,20	60,21	**11,5**	5,35	66,85	**12,4**	9,43	99,89	**10,6**
1473	5,8	68,56	**11,8**	5,75	73,62	**12,8**	11,1	119,82	**11,7**
2273	6,5	77,16	**11,8**	6,22	80,21	**12,9**	11,5	128,13	**11,1**

	H_2O			Cl_2			NH_3		
T^0	C_v	S_v	π	C_v	S_v	π	C_v	S_v	π
273	5,93	68,77	**11,5**	5,85	65,95	**11,2**	6,62	72,17	**10,9**
373	5,97	70,90	**11,8**	5,88	67,99	**11,5**	6,82	75,41	**11,0**
573	6,45	76,99	**11,9**	6,12	72,27	**11,8**	7,41	62,67	**11,1**
773	6,95	82,76	**11,9**	6,30	75,48	**11,9**	8,52	92,37	**10,9**
1273	8,6	100,82	**11,7**	5,94	76,56	**12,8**			
2273	12,1	135,09	**11,1**	6,38	82,98	**12,8**			

Damit aber ihre Entropien in demselben Verhältnis zu den C_v-Werten bleiben, müßten auch die $\mathfrak{C}$-Werte für diese Gase gleich sein. Das ist zwar nicht der Fall, aber die Differenzen für $\mathfrak{C}$ (bzw. $\mathfrak{P}$ und $\mathfrak{B}$) sind so klein, daß sie die C_v-Werte verhältnismäßig wenig beeinflussen. Die S_v-Werte, welche für O_2 auf Grund seiner Konstante $\mathfrak{C}$ berechnet sind, sind somit mit kleinen Abweichungen auch für N_2, HCl und CO gültig. Dieselben Überlegungen gelten noch genauer für CO_2 und SO_2.

Das Verhältnis S_v/C_v ist für jedes Gas eine fast konstante Größe. Diese Konstanz ist nicht absolut. Aus den Gleichungen (8) und (9) folgt für die Änderungen der molekularen Entropie für verschiedene Temperaturen bei konstanten Volumen der Ausdruck.

$$S_v = C_{v,T} \ln T + C_{v,T} + k, \quad . \; . \quad (10)$$

wo

$$k = 4{,}571 \log v_1 + \mathfrak{B} + R$$

ist. Für das Verhältnis S_v/C_v folgt

$$(\ln T + 1) + k/C_{v,T} = \pi$$

bzw.

$$T \cdot e^{1 + k/C_{v,T}} = e^{\pi} \quad . \; . \; . \; . \quad (11)$$

Aus dieser Gleichung (10) folgt, daß π mit wachsendem T auch stetig zunimmt, diese Zunahme ist aber eine sehr langsame, da π als Exponent von e vorkommt. Aus der Tabelle II ersehen wir tatsächlich bei den meisten Gasen ein leises Aufsteigen des Wertes π[7]). Diese relativ genommene Änderung von π ist aber äußerst klein, bedeutend kleiner, als die entsprechenden

Änderungen der C_v. So ändert sich z. B. innerhalb 2000° C.

bei H_2 die C_v	um	36,8%	und π	um	8,2%
„ O_2 (N_2, HCl, CO)	„	26,9%	„ π	„	8,4%
„ CO_2 (SO_2)	„	69,0%	„ π	„	4,7%
„ H_2O	„	104,0%	„ π	„	7,2%
„ Cl_2	„	90,6%	„ π	„	14,1%
„ HN_3 (innerhalb 500° C)	„	28,7%	„ π	„	1,8%

Innerhalb nicht zu großen Temperaturintervallen vernachlässigt die Thermodynamik die Änderungen der C_v und betrachtet C_v als konstant. Um so eher können wir also das Verhältnis π innerhalb gewissen Grenzen als konstant annehmen. Daraus folgt aber weiter, das sich der absolute Wert der Entropie innerhalb langen Temperaturintervallen praktisch proportinal mit der Wärmekapazität ändert.

Besonders instruktiv kann man diese Proportionalität bzw. Parallelität beobachten, wenn man beide Größen gleichzeitig auf die Abszissenachse überträgt und zwar so, daß die Einheiten der molekularen Wärme zehnmal so groß wie die der molekularen Entropie gewählt werden. Die absolute Temperatur ist auf die Ordinatenachse übertragen (Fig. 3). In der Zeichnung sind die Werte der

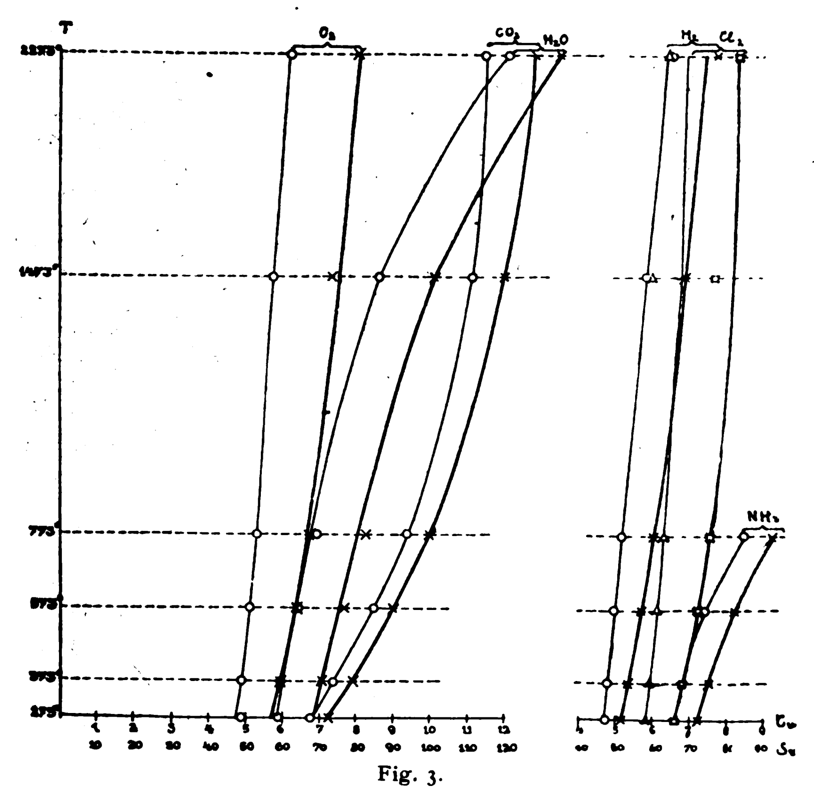


Fig. 3.

Tabelle II entnommen. Die Entropiekurven sind durch dick ausgezogene Linien dargestellt, während die dünnen Linien die C_v-Werte darstellen. Wegen der Übersichtlichkeit sind die Kurven H_2, Cl_2, NH_3 außerhalb der Hauptfigur gezeichnet. Bei Cl_2 sind bei höheren Temperaturen bedeutende Abweichungen vorhanden, welche höchstwahrscheinlich den Versuchsfehlern zuzuschreiben sind. Tatsache ist es, daß beide Kurven innerhalb 2000° C fast parallel verlaufen.

Nach der Gleichung (10) konvergiert mit $T = \infty$ auch die Entropie gegen ∞. Wie verhält sich C_v in dieser Hinsicht? Einstein hat auf Grund der Quantenhypothese eine Formel aufgestellt, nach welcher z. B. C_v für zweiatomige Gase gegen $^7/_2$ R, somit zu einem endlichen Wert konvergiert[8]). Einen experimentalen Beweis dafür haben wir nicht.

Damit ist aber die ganze Angelegenheit noch nicht erschöpft. Wir haben noch die Änderungen, die durch den Druck (Volumen) bedingt sind, zu besprechen. Es fragt sich nämlich, in welchem Verhältnis stehen diese Änderungen der Entropie und die entsprechenden Änderungen der Wärmekapazität.

Nach der Entropieformel für ideale Gase muß die Entropie mit wachsendem Volumen zunehmen. Wie verhält sich C_v in diesem Falle? Für ideale Gase nimmt man natürlich an, daß C_v vom Volumen unabhängig ist. Nach wenigen Messungen bei den realen Gasen ändert sich C_v mit dem Volumen. Nach den Tabellen III und IV sieht man, daß auch diese Änderungen Hand in Hand mit den Änderungen der Entropie gehen. Aus der Tabelle III ersieht man, daß auch bei größeren Verdünnungen, wo sich das Gas dem idealen Zustande nähert, noch eine Änderung (Zunahme) der C_v mit zunehmendem Volumen stattfindet.

Offenbar ist es, daß diese relativen Änderungen der Entropie mit Volumen innerhalb nicht zu großen Intervallen klein sind.

Aus allem geht hervor, daß wir, auch bei der Entropie, ganz analog wie bei der Wärmekapazität zwei Änderungsarten unterscheiden können — eine auffallende und eine unbedeutende.

Nehmen wir uns die Entropiegleichungen für n g eines Gases vor die Augen:

$$\Sigma = n\,(c_p \ln T - R \ln p + \text{konst.}),$$
$$\Sigma = n\,(c_v \ln T + R \ln v + \text{konst.}),$$

so sehen wir, daß wir diese bei den Gleichungen ganz allgemein schreiben können:

$$\Sigma = n \cdot F(T, p) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$
$$\Sigma = n \cdot \Phi(T, v) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

Bezugnehmend auf unsere obige Betrachtungen über die Entropeänderungen, finden wir sofort die

Tabelle III[9]).

H_2O 200° C

p at	V Liter	C_p	C_v	S	S/C_v
17	2,160	13,73	9,86	97,42	**9,9**
13	2,880	11,50	8,08	84,79	**10,4**
11	3,402	10,58	7,36	79,77	**10,8**
9	4,248	9,94	6,95	77,03	**11,0**
7	5,526	9,45	6,70	75,53	**11,2**
3	13,158	8,59	6,28	73,82	**11,7**
1	39,870	8,48	6,43	76,78	**11,9**
0,1	400,50	8,46	6,48	81,68	**12,6**

H_2O 400° C

p at	V Liter	C_p	C_v	S	S/C_v
17	3,294	9,38	7,29	80,64	**11,0**
13	4,338	9,22	7,13	79,98	**11,2**
11	5,130	9,14	7,06	79,78	**11,3**
9	6,182	9,05	6,97	79,46	**11,4**
7	8,100	9,00	6,91	79,55	**11,5**
3	—	—	—	—	—
1	—	—	—	—	—
0,1	—	—	—	—	—

Tabelle IV[10]).

CO_2 bei 50° C

p at	V Liter	C_p	C_v	S	S/C_v
70	0,28	23,12	9,93	97,61	**9,8**
60	0,35	16,29	8,56	82,99	**9,6**
50	0,44	12,01	7,04	70,70	**10,0**

Analogie mit den Gleichungen (1) und (2). Während in beiden Gleichungen n unbeschränkt veränderlich ist, sind F und Φ durch T, p und v relativ wenig beeinflußbar.

Es wird somit
der spezifischen Wärme c die spezifische Entropie s,
der molekularen Wärme C die molekulare Entropie S
der Wärmekapazität $K = n\,c$ die Entropie im allg. $\Sigma = n \cdot s$
entsprechen, wo n Anzahl der Gramme bedeutet.

Anwendung auf ideale Gase.

Uns interessiert jetzt die Frage: Zu welchen Konsequenzen führt uns die Vernachlässigung relativ kleiner Entropieänderungen, welche durch die Temperaturänderungen hervorgerufen werden?

Nehmen wir z. B. ein Mol eines idealen Gases bei der Temperatur T_1, Druck p_1 und Volumen v_1. Dieser Zustand soll im pv-Diagramm durch Punkt A dargestellt werden (Fig. 4). Erwärmen wir jetzt dieses Gas bei konstantem Volumen v_1 bis T_2, so steigt sein Druck auf p_2, was durch die Gerade AB dargestellt wird. Selbstverständliche Voraussetzung dabei ist, daß C_v und α (Ausdehnungskoeffizient) konstant bleiben, da das Gas eben ideal ist. Die Thermodynamik lehrt uns, daß bei einer derartigen Erwärmung die Entropie des idealen Gases zunimmt. Wir haben aber gesehen, daß der relative Entropiezuwachs für die Erwärmung bei konstantem Volumen sehr klein ist und fast parallel mit dem Zuwachs der Wärmekapazität C_v geht. Wenn wir in idealem Zustande diese Zunahme der C_v vernachlässigen und C_v als konstant betrachten können, so sollten wir wegen der Konsequenz dasselbe auch bei der Entropie tun. Wir könnten dann sagen, daß **bei der Erwärmung eines „idealen" Gases bei konstantem Volumen der absolute Wert der Entropie sich nicht ändert.**

Vom Zustande A können wir zum Zustand B auf folgendem dem erstgenannten thermodynamisch indentischen Wege, gelangen. Durch isotherme Ausdehnung des Gases vom Volumen v_1 zum Volumen v_x gelangen wir zuerst zum Zustande C; durch nachherige adiabatische Kompression erhöht sich die Temperatur auf T_2, wobei das Gas in den Zustand B übergeht.

Aus den Gleichungen

$$p_2/p_1 = T_2/T_1,$$
$$p_x v_x = p_1 v_1,$$
$$p_x v_x^k = p_2 v_1^k,$$

die hier in Betracht kommen, können wir das Volumen v_x berechnen:

$$v_x = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\frac{1}{k-1}}; \quad v_1 = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\frac{C_v}{R}} v_1 \quad . \quad . \quad (14)$$

Durch die isotherme Ausdehnung von A bis C vergrößert sich nach der Theorie die Entropie und zwar um dasselbe Maß wie bei der direkten Erwärmung von A bis B, da beide Punkte (A und B) auf ein und derselben Adiabate liegen.

Wenn wir aber im letzten Falle (Erwärmung von A bis B) diese relative Entropiezunahme eines realen Gases mit vollem Rechte vernachlässigen, bleibt uns nichts übrig, als auch bei der isothermen Ausdehnung (von A bis C) diese relativ sehr kleine Zunahme, ebenso wie die etwaigen Änderungen der C_v, die durch Volumenänderungen entstehen und die experimentell schwer oder nicht mehr nachzuweisen sind, zu vernachlässigen. **Der absolute Wert der Entropie „idealer" Gase ändert sich nicht mit dem Volumen.**

Diese Behauptung können wir noch durch einige speziale Beispiele unterstützen. Bei der Ausdehnung von 1 Mol Sauerstoff bei 273° abs. haben wir nach Gleichung (8) folgende Entropieänderungen (P in at., V in Litern, $C_v = 4{,}90$).

P	V	S	Zunahme in %
1	22,42	58,31	
1/2	44,84	59,64	2,3
1/3	67,26	60,49	1,3
1/4	89,68	61,06	0,9

Wir sehen, daß die relative Entropiezunahme bei 4 facher Volumenvergrößerung unter diesen Verhältnissen insgesamt nicht einmal 5% erreicht. Bei höheren Temperaturen ist diese Entropieänderung noch kleiner.

Dehnt sich ein Mol Sauerstoff bei 273° abs.

von 22,42 Liter auf 44,84 Liter, so ändert sich der absolute Wert der Entropie um 2,3%. Komprimieren wir jetzt das Gas adiabatisch auf das ursprüngliche Volumen (22,42 Liter) so steigt die Temperatur nach Gleichung (8) auf 362^0 abs., also um 89^0 C. Wenn wir bei der direkten Erwärmung unter konstantem Volumen von 273 bis 362 Grad die relative Entropieänderung analog der relativ kleinen Änderung der Wärmekapazität vernachlässigen, so können wir auch die entsprechende Entropieänderung bei obiger Volumänderung auch vernachlässigen.

Indem wir also die idealen Gase durch folgende Gleichungen charakterisieren

$$p_v = RT,\ C_p = \text{konst.},\ C_v = \text{konst.},\ C_p - C_v = R,$$

$$C_p/C_v = k \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = 0$$

können wir noch schreiben:

$$S = \text{konst.} \qquad (15)$$

Wir können also bei „idealen" Gasen den absoluten Wert der Entropie, ganz analog der Wärmekapazität, als eine für das Gas charakteristische Konstante betrachten.

Wir dürfen aber nie vergessen, daß obige Sätze nur dann gelten, wenn wir den „absoluten Wert" der Entropie in Betracht ziehen. Die erwähnten Änderungen können nur dann gelten, wenn sie als additive Glieder gegen den absoluten Wert der Entropie vorkommen und das nur in „idealem" Grenzfalle. Absolut genommen bestehen natürlich diese Änderungen und wir werden in besonderen Fällen Rücksicht auf sie nehmen müssen (z. B. bei den Entropiediagrammen).

Anwendung auf Flüssigkeiten und feste Stoffe.

Die Entropiegleichung für flüssige und feste Stoffe sind insofern einfacher, da sie auf die Volumenänderungen keine Rücksicht nehmen, indem diese Änderungen verschwindend klein sind. Ebenso konnte keine Abhängigkeit der spezifischen Wärme vom Volumen beobachtet werden. Die Temperatur dagegen bedingt eine Variabilität der Entropie und der Wärmekapazität.

Erfahrungsgemäß ist die Änderung der Wärmekapazität mit der Temperatur nur bei sehr niedrigen Temperaturen nennenswert, bei höheren Temperaturen ändert sie sich sehr langsam.

Die Entropiegleichung für diese Stoffe lautet

$$S = c \ln T + \text{konst.}$$

Die Wärmekapazität c können wir für lange Temperaturintervallen (bei höheren Temperaturen) als konstant annehmen, dasselbe gilt auch für den Ausdruck ln T (vgl. S. 316). Die Integrationskonstante ist uns zwar nicht bekannt, aber sie besteht offenbar und erniedrigt den ohnehin kleinen relativen Zuwachs der Entropie. Somit können wir innerhalb gewissen Temperaturgrenzen den absoluten Wert der Entropie so lange als eine für die Flüssigkeit bzw. festen Stoff charakteristische Konstante betrachten, solange wir noch die Wärmekapazität als konstant betrachten.

Irreversible Prozesse und relative Entropieänderungen.

Es entsteht nun die Frage, wie die oben dargelegte Auffassung der relativen Entropieänderungen mit der üblichen Definition der reversiblen und irreversiblen Prozesse in Einklang zu bringen wäre. Es scheint auf den ersten Blick, daß sich beide Auffassungen notwendig ausschließen müssen. Bevor wir auf die Frage näher eingehen, will ich kurz einige Begriffe präzisieren.

Die Temperatur ist eigentlich eine Eigenschaft der Wärmeenergie. Da aber die Wärme naturgemäß an die Materie gebunden ist, spricht man kurzweg von der Temperatur des Körpers, wobei man an eine Eigenschaft der im Körper enthaltenen Wärme denkt. Ebenso ist es mit der Entropie. Nach der Clausiusschen Definition ist die Entropie eine Funktion der Wärme. Es wäre somit richtiger, anstatt Entropie des Körpers, Entropie der im Körper (System) enthaltenen Wärme zu sagen.

Als Beispiele der irreversiblen Prozesse nennt man gewöhnlich: Wärmeleitung, Reibung, Erwärmung durch elektrischen Strom, oder, was dasselbe ist, Elektrizitätsleitung mit endlichem Widerstande, Ausdehnung eines Gases im Vakuum, Diffusion der Gase und der Lösungen usw.

Betrachten wir zuerst die Wärmeleitung. Diese ist irreversibel, weil sich dabei die Entropie vergrößert. Das wird gewöhnlich folgendermaßen mathematisch formuliert[11]): „Reservoir A habe Temperatur T_1, Reservoir B Temperatur T_2, wobei $T_1 > T_2$ ist. Beim Übergang der Wärmemenge Q von A nach B vermindert sich die Entropie von A um Q/T_1 und die Entropie von B vergrößert sich um Q/T_2. Die Summe dieser Änderungen, also die Änderung der Gesamtentropie beider Körper ist

$$-\frac{Q}{T_1} + \frac{Q}{T_2} > 0.$$

Diese positive Größe gibt also frei von aller Willkür das Maß für die Irreversibilität des Wärmeleitungprozesses."

Dieser Fall der Wärmeübertragung ist aber selten und sozusagen unnatürlich. Man setzt hier voraus, daß die Temperaturen beider Wärmequellen konstant bleiben. Die Reservoire müssen also entweder 1. unendlich groß sein oder 2. sie bestehen aus idealen Gasen, die durch isotherme Ausdehnung oder Kompression Wärme abgeben, oder 3. sie bestehen aus je zwei Phasen, die isotherm Wärme abgeben oder aufnehmen können.

Warum nehmen wir im ersten Falle beide Wärmequellen „unendlich“ groß? Damit die Wärmeab- und -zuführungen keine nachweisbaren Temperaturänderungen hervorrufen können, d. h. damit die dabei entstehenden Temperaturänderungen so klein sind, um sie vollständig vernachlässigen zu können. Wenn diese Voraussetzung für die Temperatur gilt, muß sie ebenso für die Entropie gelten. Unendlich großer Körper muß auch unendlich großen absoluten Wert der Entropie haben. Endliche Entropieänderungen (Q/T) verschwinden gegen den absoluten Wert der „unendlich“ großen Entropie. Wir können also nach unserer Auffassung in diesem Falle nicht von Entropieänderungen der Wärmequellen reden.

Dasselbe gilt auch für den zweiten Fall, wo die Wärmequellen aus idealen Gasen bestehen, die durch reversible und isotherme Volumenänderungen Wärme abgeben oder aufnehmen (s. oben).

In einem Falle ist diese Auffassung nicht stichhaltig und zwar dann, wenn diese Resorvoire aus zwei Phasen bestehen, z. B. Wasser und Eis. Beim Übergang einer Phase in die andere wird Wärme frei (gebunden), wobei sich mit der Wärmekapazität auch der absolute Wert der Entropie bedeutend ändert.

Solche Wärmeübertragung ist, wie gesagt, in der Natur ziemlich selten. Die eigentliche Wärmeleitung besteht in einer Tendenz des Temperaturausgleiches. Bringen wir zwei Körper von verschiedenen Temperaturen in Berührung, so wird zwischen ihnen so lange ein Wärmeaustausch stattfinden, bis sich die Temperaturen ausgeglichen haben.

Körper A habe Temperatur T_1 und Kapazität K' und Körper B Temperatur T_2 und Kapazität K'', wobei $T_1 > T_2$ ist. Bei dem Wärmeausgleich kommt nur die Wärmemenge $K'(T_1 - T_2)$ in Betracht. Diese Wärmemenge wird sich nach dem Temperaturausgleich auf beide Körper (A und B) verteilen, indem sie die Temperatur T_m annimmt, wobei $T_1 > T_m > T_2$ ist. Ihre Größe ist unverändert geblieben und hat jetzt die Form:

$$(T_m - T_2) \cdot (K' - K'') = K'(T_1 - T_2),$$

d. i. die bekannte Mischungsformel (Richman).

Vor dem Beginn der Wärmeleitung hat die Entropie der Wärme im Körper A den Wert Σ_1' und im B den Wert Σ_2''. Nach dem Temperaturausgleich hat die Entropie der Wärme A den Wert Σ_m' und in B den Wert Σ_m''.

Nach unseren Darlegungen wären die Entropieänderungen, die durch die Temperaturänderungen hervorgerufen werden, so lange zu vernachlässigen, solange wir noch die Wärmekapazitäten K' und K'' als von der Temperatur unabhängig betrachten. Somit wäre (Π' und Π'' Proportionalitätsfaktor):

$$\Sigma_1' \dot{-} \Sigma_m' = \Pi' K' \quad \ldots \quad (32)$$

$$\Sigma_2'' \dot{-} \Sigma_m'' = \Pi'' K'' \quad \ldots \quad (33)$$

Trotzdem findet hier eine Entropievergrößerung statt. Die Entropie der Wärmemenge $K'(T_1 - T_2)$, welche bei diesem Wärmeausgleich allein in Betracht kommt, hat vor dem Beginne der Wärmeleitung den Wert (Σ_1') und nach der Wärmeleitung den Wert ($\Sigma_m' + \Sigma_m''$), wobei offenbar

$$\Sigma_1' < \Sigma_m' + \Sigma_m'' \quad \ldots \quad (34)$$

ist.

Während also die Wärmemenge $K'(T_1 - T_2)$ vor dem Beginne der Wärmeleitung auf ein sozusagen enges Gebiet (Σ_1') eingezwängt war, verbreitet sich dieselbe Wärmemenge $(K' + K'')$. $(T_m - T_2)$ auf das größere Gebiet ($\Sigma_m' + \Sigma_m''$) aus. Nur durch Verbrauch von äußerer Arbeit kann man diese Wärmemenge zurück auf das ursprüngliche Gebiet bringen. Der Prozeß ist also ein irreversibler.

In der Thermodyamik wird diese Irreversibilität folgenderweise begründet. Man beweist, daß

$$\Sigma_1' + \Sigma_2'' < \Sigma_m' + \Sigma_m''$$

ist, d. h. daß die Summe der Entropien beider Körper vor dem Ausgleiche kleiner ist als die Summe beider Entropien nach dem Ausgleiche. Ohne Zweifel steht auch das fest. Das ist die übliche Clausiussche Difinition der irreversiblen Prozesse. Diese Zunahme der Summen der Entropien beider Körper ist aber relativ genommen sehr klein, wie wir das oben gezeigt haben, viel auffallender ist die Vergrößerung der Entropie jener Wärmemenge, die bei dem Temperaturausgleich in Bewegung gesetzt wurde.

Die Erwärmung der Körper durch Reibung oder durch den elektrischen Widerstand kann auf die Wärmeleitung zurückgeführt und ihre Reversibilität auf obige Weise gedeutet werden.

Fig. 4.

Einen anderen, wenn auch ganz ana-

logen Charakter hat der Vorgang der Ausdehnung eines idealen Gases im Vakuum. Es wurde schon in einer früheren Mitteilung[12]) gezeigt, daß bei der irreversiblen Ausdehnung realer Gase unter gewissen Bedingungen eine Entropieabnahme stattfindet.

Vorne haben wir auseinandergelegt, daß wir in „idealem Zustande“ den absoluten Wert der Entropie als konstant annehmen dürfen. Nehmen wir ein spezielles Beispiel, bei dem wir die relative Entropieänderung bei Volumänderung untersuchen wollen. Ein Liter Luft (1,2917 g) hat bei 0^0 C und einer Atmosphäre den absoluten Wert der Entropie nach der Gleichung (8)

$$\Sigma = 2{,}55\,.$$

Lassen wir diese Luftmenge sich auf das doppelte Volumen ohne Arbeitsleistung ausdehnen, so wird der Druck auf die Hälfte fallen und die Temperatur wird um $0{,}138^0$ sinken[13]), während die Entropie in diesem Zustande

$$\Sigma = 2{,}61$$

betragen wird. Die Entropie hat in diesem Falle nur um $2{,}3^0/_0$ zugenommen. Bei höheren Temperaturen und größeren Verdünnungen ist diese prozentuelle Entropiezunahme noch bedeutend kleiner[14]). Wir könnten daraus schließen, daß bei dem Joule-Thomsonschen Versuche die relative Entropiezunahme äußerst klein ist. Das folgt auch aus unseren obigen Darlegungen.

Hätten wir ein Instrument zur Bestimmung der jeweiligen Entropiegröße, wie wir z. B. mittels Thermometers die Temperatur messen, wir könnten diese Entropiezunahme vielleicht nur sehr schwer oder gar nicht beobachten, ebenso wie wir kaum eine Temperaturabnahme bei den beschriebenen Versuchen bemerken könnten. Ich weiß nicht, ob wir unter diesen Verhältnissen den beschriebenen Versuch nicht dadurch charakterisieren möchten, indem wir sagten, daß im „idealen Falle sowohl die Temperatur wie auch die Entropie konstant bleiben.

Aber das steht ja doch im krassen Widerspruche mit den Grundprinzipien der Thermodynamik. Wie können wir eine solche Auffassung mit der typischen Irreversibilität dieses Vorganges in Einklang bringen? Planck[15]) sagt ja: „Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik besagt, daß in der Natur für jedes Körpersystem eine Größe existiert, welche die Eigenschaft besitzt, bei allen Veränderungen, die das System allein betreffen, entweder konstant zu bleiben (bei reversiblen Prozessen) oder an Wert zuzunehmen (bei irreversiblen Prozessen). Diese Größe heißt auch nach Clausius die Entropie des Systems“. Weiter sagt Planck[16]): „Daß es für die Irreversibilität eines Prozesses kein anderes allgemeines Maß gibt, als den Betrag der eingetretenen Vermehrung der Entropie“. Die tatsächliche Entropiezunahme in unserem Beispiele ist aber etwas anderes, was sich hier bedeutend vermehrt hat, das ist das Volumen, das um $100^0/_0$ zugenommen hat.

Auf ganz analoge Weise könnten wir die Irreversibilität der Diffusion der Gase und der Flüssigkeiten darstellen.

Schließlich wollen wir die Elektrizitätsleitung bei endlichem Widerstande von unserem Standpunkte betrachten. Verbinden wir eine isolierte geladene Kugel mit einer ungeladenen durch eine Leitung mit endlichem elektrischen Widerstande, so verteilt sich die Elektrizität auf die Oberfläche beider Konduktoren. Durch den elektrischen Widerstand wird ein kleiner Teil der elektrischen Energie in Wärme verwandelt, die sich irreversibel unter Vergrößerung ihrer Entropie weiter ausbreitet. Diese Erwärmung bedingt schon teilweise die Irreversibilität des Vorganges. Die Hauptmenge der elektrischen Energie bleibt als solche, aber auf ein größeres Gebiet ausgebreitet. Erst durch äußere Arbeit kann die Elektrizität auf die Oberfläche der ersten Kugel zurückgebracht werden. Hier ist also auch die Oberfläche des Konduktors, auf der sich die Elektrizität verteilt, welche die Irreversibilität als solche und auch ihre Größe bedingt.

Diese Auffassung der irreversiblen Prozesse steht in schönem Einklange mit der Boltzmannschen Definition der Entropie. Nach Boltzmann ist die Entropie proportional dem Logarithmus der Wahrscheinlichkeit. Offenbar können außer der Entropie im engeren Sinne auch andere analoge Größen dem Logarithmus der Wahrscheinlichkeit proportional sein. Sind es nicht bei der irreversiblen Ausdehnung der Gase das Volumen und bei der Elektrizitätsleitung die Oberfläche des Konduktors auch dem Logarithmus der Wahrscheinlichkeit proportional?

Die Entropie im engeren Sinne ist nur eine von den Größen, deren Zuwachs die Irreversibilität eines Prozesses bedingen kann. Entropie, Volumen, Konduktoroberfläche sind nur spezielle Formen eines allgemeineren Begriffes, wie die Wärme, Volumenenergie und Elektrizität spezielle Formen der Energie sind. Die Energetik nennt diesen allgemeinen Begriff Extensität (Ostwald). Offenbar müßte man als Maß für Irreversibilität eines Prozesses den Betrag der eingetretenen Vermehrung der Extensität im allgemeinen betrachten. Bei dieser Vermehrung können evtl. die Entropie allein, oder aber auch noch andere Extensitätsformen teilnehmen.

Die Extensität ist offenbar das, was Boltzmann unter Entropie versteht. Denn die Entropie nach der Boltzmannschen Definition trägt einen viel allgemeineren Charakter, als die Entropie in der Clausiusschen Fassung, die sich nur auf die Wärme allein beschränkt $\left(\int \frac{dQ}{T}\right)$.

41

Zusammenfassung.

Auf Grund der Planckschen Fassung des Nernstschen Wärmetheorems wurden für verschiedene Gase bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Drucken die absoluten Werte ihrer Entropie berechnet.

Die relativen Änderungen der Entropien gehen in derselben Richtung wie die entsprechenden Änderungen der spezifischen Wärmen bei konstanten Volumen.

In nicht zu langen Temperatur- und Druckintervallen kann man annehmen, daß beide Änderungen parallel verlaufen.

Im „idealen" Zustande, wo die spezifischen Wärmen als konstant angenommen werden, können auch die entsprechenden absoluten Werte der Entropie als konstant angenommen werden.

Die irreversiblen Prozesse bedingen nicht nur die Zunahme der Entropie allein, sondern auch die Zunahme anderer analoger Größen (Volumen, Oberfläche).

Zagreb (Jugoslawien), Technische Hochschule.

(Eingelaufen: 28. Mai 1922.)

1) Vgl. auch meine Mitteilung in der Ph.Ch. XCII, S. 275. Dort ist mir aber bei der Berechnung der absoluten Entropiegröße ein Fehler unterlaufen, der hier eliminiert wird. — 2) Planck, Thermodynamik, V. Aufl., § 239, 287, 288; Jellinek, Physik. Chemie der Gasreaktionen, S. 155. — 3) Theor. Chemie, VIII.-X. Aufl., S. 799. — 4) Die $\mathfrak{C}$-Werte haben nach Nernst nur einen provisorischen und angenäherten Charakter. — 5) Theor. Chemie, VIII. Aufl., S. 285. Bei den meisten Gasen beobachten wir eine auffallende Konstanz der C_v zwischen 273° und 373° abs., was sich als eine Abweichung vom gleichmäßigen Gang der Kurve zeigt. — 6) Ich will mich vorläufig nicht in die Diskussion der Frage einlassen, wie es mit diesem Verhältnis bei sehr niedrigen Temperaturen steht, da infolge der Entartung der Gase die idealen Gasgesetze nicht mehr gelten. Die Theorie verlangt, daß C_v mit sinkender Temperatur zu endlichem Werte konvergiert (bei zweiatomigen Gasen gegen 4,963 und bei dreiatomigen gegen 5,955). Der absolute Wert der Entropie konvergiert auch offenbar gegen einen endlichen Wert, denn für $T = 0$ (richtiger $T = 1$) wird $2{,}3026\, C_{v_1} \log T = 0$ und der absolute Wert der Entropie reduziert sich auf den Ausdruck $s = 4{,}571 \log v_1 + \mathfrak{B} + C_{p,T}$. — 7) Geringe Abweichungen von stetigen Zuwachs (Oszillation) bei einigen Gasen müssen wir höchstwahrscheinlich den Beobachtungsfehlern bei der Bestimmung von C_v zuschreiben. — 8) Jellinek, Physik. Chemie, Bd. I, S. 256. — 9) Vgl. diese Zeitschr. —, — (— —) und Schüle, Techn. Thermodynamik, II. Bd., III. Aufl., S. 53. — 10) Vgl. diese Zeitschr. —, — (— —). — 11) Planck, Acht Vorträge, S. 18. — 12) Diese Zeitschr. —, — (— —). — 13) Insofern diese Temperaturänderung nicht experimentell beobachtet werden konnte, kann sie nach der Joule-Thomsonschen Formel berechnet werden, wie das auch hier geschehen ist. — 14) Vgl. auch vorher. — 15) l. c. 86. — 16) l. c. 102.

ZUR FRAGE NACH DER EXISTENZ DAMPFFÖRMIGER METALLVERBINDUNGEN.

Von *A. Eucken* und *O. Neumann*.

Bei dem gegenwärtigen Stande unserer theoretischen Kenntnisse über homöopolare chemische Bindungen muß jede Erweiterung des Tatsachenmaterials erwünscht erscheinen. Zu den homöopolaren Verbindungen wird man auch die Metallverbindungen rechnen. Ob dieselben allerdings mit den typischen homöopolaren Verbindungen, etwa den zweiatomigen Gasen H_2, N_2, O_2 usw., ohne weiteres zu vergleichen sind, muß bezweifelt werden[1]; immerhin wäre es denkbar, daß die Metallverbindungen der Theorie neue Angriffspunkte böten, die vielleicht zu einem Fortschritt führen.

Um zu Ergebnissen zu gelangen, die sich möglichst einfach theoretisch verwenden lassen, wäre es von Bedeutung, Metallverbindungen im dampfförmigen Zustande kennen zu lernen. Eine eingehendere in dieser Richtung ausgeführte Untersuchung rührt von H. v. Wartenberg[2] her; derselbe fand Anzeichen, die auf das Vorhandensein der Verbindung Na_3Hg im dampfförmigen Zustande hindeuten. Dieses Ergebnis ist von vornherein wenig wahrscheinlich; denn sowohl nach dem Schmelzdiagramm als auch auf Grund von elektrischen Leitfähigkeitsmessungen[3] des Systems Quecksilber-Natrium existiert zwar eine Verbindung $NaHg_2$ im flüssigen Zustande, doch sind die übrigen durch das Schmelzdiagramm angedeuteten Verbindungen nur im festen Zustande vorhanden. Es ist aber schwerlich anzunehmen, daß eine Verbindung, die in der Flüssigkeit bereits zerfallen ist, sich im Dampf wieder aufs neue bildet.

Zu einer quantitativen Nachprüfung, ob und in welchem Umfange sich eine dampfförmige Metallverbindung bildet, wäre, worauf auch v. Wartenberg hinweist, eine Dampfdichtebestimmung am günstigsten, doch lassen sich, solange es nur auf eine qualitative Feststellung ankommt, auch aus Siedediagrammen (Abhängigkeit der Siedetemperatur von der Zusammensetzung) hinreichend sichere Schlüsse ziehen. Eine notwendige Bedingung für das Vorhandensein einer undissoziierten Verbindung im flüssigen und gasförmigen Zustand besteht darin, daß Flüssigkeit und Dampf in dem Punkte, der dieser Verbindung entspricht, die gleiche Zusammensetzung haben müssen. Es ist bekannt, daß diese Bedingung für die Existenz einer Verbindung keineswegs hinreichend ist; falls sie aber nicht erfüllt ist, ist das Vorhandensein einer Verbindung von vornherein ausgeschlossen.

Die experimentelle Untersuchung erfolgt einfach in der Weise, daß man von einer an der leichter flüchtigen Substanz reichen Mischung ausgehend unter konstantem Druck destillieren läßt und währenddessen die Siedetemperatur sowie die Zu-



sammensetzung der destillierenden Mischung und des Dampfes (Destillates) verfolgt.

Die von uns zur Destillation des Na-Amalgams verwandte Apparatur war, soweit sie mit Dämpfen in Berührung kam, vollständig aus Eisen angefertigt. Um während der Destillation den Druck an einer kälteren Stelle ablesen zu können, wurde der Apparat längs des Destillationsweges von einem langsamen Strom Argon durchspült. Bei jedem Versuch konnten, ohne denselben zu unterbrechen, 8 Fraktionen des Destillates getrennt aufgefangen werden. Um eventuellen Verstopfungen des Kühlerrohres durch die verhältnismäßig schwer schmelzbare Verbindung $NaHg_2$ vorzubeugen, konnte man in dasselbe von außen während der Destillation noch bestimmte Mengen Quecksilber einfließen lassen, die bei der Analyse der Fraktionen des Destillates selbstverständlich wieder in Abzug gebracht wurden.

Eine typische Versuchsreihe gibt das auf Fig. 1 dargestellte, bei 8 mm Druck aufgenommene Siedediagramm wieder.

Das Diagramm zeigt, daß bis zu einer Konzentration der Mischung von etwa 6% Natrium praktisch reines Quecksilber übergeht. Erst oberhalb dieser Konzentration beginnt Natrium überzudestillieren, doch ist die Konzentration des Natriums im Dampf stets erheblich kleiner als in der flüssigen Mischung, z. B. beträgt bei einem 25,6%igen flüssigen Amalgam, welches der Verbindung Na_3Hg entspricht, der Natriumgehalt des Dampfes etwa 7%.

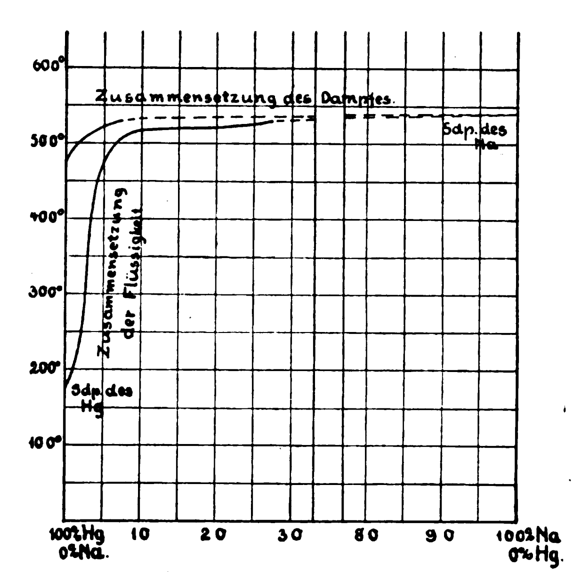


Fig. 1. Siedediagramm des Systems Quecksilber bei 8 mm Druck.

Zu dem gleichen Ergebnis führten einige Destillationsversuche, welche mit einer Apparatur ausgeführt wurden, die der von v. Wartenberg (l. c.) benutzten nachgebildet war. Es wurde bei der Temperatur des siedenden Schwefels gefunden:

Zusammensetzung des Amalgams vor der Destillation:	Destillationsdauer:	Zusammensetzung des Destillates:	Überdestillierte Hg-Menge:
I. 17,13 g Amalgam mit 25,6% Na (Na_3Hg)	$1^3/_4$ Std.	13,88% Na	88,51% des angewandten Hg
II. 15,50 g Amalgam mit 30% Na	1 Std.	10,03% Na	67,70% des angewandten Hg.

Indessen sind diese Versuche zu quantitativen Schlußfolgerungen nicht geeignet, da bei denselben der Siedepunkt nicht definiert ist (es wurde dauernd abgesaugt, so daß der Druck allmählich sinken mußte). Das abweichende Ergebnis von v. Wartenberg ist vielleicht darauf zurückzuführen, daß seine Versuche mit geringeren Amalgammengen vorgenommen wurden als die unserigen, und daß bei seinen Destillationen wohl fast die gesamte Substanzmenge (Hg + Na) überging.

Bemerkenswert ist, daß der Siedepunkt der Flüssigkeit, wenn diese die der Formel $NaHg_2$ entsprechende Zusammensetzung erreicht hat, längere Zeit nahezu konstant bleibt. Etwa das gleiche Verhalten zeigt Quecksilber beim Zusatz von Metallen, mit denen es keine Verbindung eingeht (z. B. Zinn, Blei): selbst bei relativ beträchtlichen Zusätzen des Fremdmetalles steigt die Siedetemperatur (infolge der normalen Siedepunktserhöhung) nur relativ wenig an (z. B. erhöht sich bei 10 mm Druck der Siedepunkt des Hg durch einen Zusatz von 40% Sn nur um etwa 20°). Der geringe Anstieg der Siedekurve der Flüssigkeit ist daher durch das Vorhandensein der Verbindung $NaHg_2$ zu deuten, die sich im flüssigen Zustande wie ein chemisch-einheitlicher Körper, im vorliegenden Falle wie ein reines Lösungsmittel gegenüber dem Natrium verhält. Der einzige Unterschied gegenüber sonstigen Lösungsmitteln besteht darin, daß die Verbindung nicht in merklicher Menge undissoziiert verdampft, sondern fast reinen Quecksilberdampf abgibt.

Übrigens möge ausdrücklich festgestellt werden, daß die Menge des bei unserer höchsten Versuchstemperatur übergehenden Natriums bequem durch den Partialdruck des freien Natriumdampfes über der Mischung erklärt werden kann. Die letzte von uns gemessene Fraktion enthielt 91,67% Hg, 8,33% Na; daher müßte der Partialdruck des Na bei einer Temperatur von durchschnittlich 525° 2,60 mm betragen haben. Der Dampfdruck des reinen Na beträgt aber bei der gleichen Tempera-

tur nach Messungen von F. Haber u. W. Zisch, ZPH. **9**, 302 (1922) 6 mm, wäre also mehr als doppelt so groß als der Partialdruck des Na über einem etwa 26%igen Amalgam, was durchaus möglich erscheint.

Zusammenfassung.

Destillationsversuche von Natriumamalgam zwischen 5 und 10 mm Druck führten zu dem Ergebnis, daß im Dampfzustande bei etwa 500° C keine Quecksilber-Natrium-Verbindung in merklicher Menge bestehen kann.

(Eingelaufen: 19. Juni 1922.)

1) Gegenüber den sonstigen chemischen Verbindungen zeigen die Metallverbindungen einige Eigentümlichkeiten. Zunächst entspricht die stöchiometrische Zusammensetzung häufig nicht der sonstigen Wertigkeit der Metalle. Merkwürdig ist ferner, daß die Mehrzahl der Verbindungen nur im festen Zustand existiert und bereits in der Flüssigkeit zerfällt. Immerhin darf in einer Reihe von Fällen das Vorhandensein einer undissoziierten Verbindung im flüssigen Zustande als sichergestellt gelten. — 2) Z.El.Ch. **20**, 444 (1914). — 3) K. Bornemann und P. Müller, Metallurgie **8**, 730, 735 (1910).

PREISERTEILUNG.

Auf das von der Deutschen Bunsen-Gesellschaft erlassene Preisausschreiben vom Jahre 1920 (Z.El.Ch. **26**, 251) ist keine Bewerbung eingegangen.

Die Preisrichter haben deshalb von ihrer im Preisausschreiben ausgesprochenen Befugnis Gebrauch gemacht, den Preis auch ohne Bewerbung einer deutschen Arbeit zuzuwenden, die zwischen dem 22. April 1920 und dem 31. Dezember 1921 im Druck erschienen ist. Sie haben einstimmig beschlossen, den Preis

Herrn Professor Dr. E. Terres in Stettin

für seine im vorgenannten Zeitraume veröffentlichten, an der Technischen Hochschule Karlsruhe ausgeführten Experimentaluntersuchungen auf dem Gebiete der anorganisch-chemischen Technologie zu erteilen.

Dr. F. Foerster,
z. Z. erster Vorsitzender der deutschen Bunsen-Gesellschaft.

Dresden, 1. Juli 1922.

ZUR ABHANDLUNG „ALFRED WERNER" DES HERRN LIFSCHITZ.

(Z.El.CH. **26**, 527.)

Von *P. Koets.*

In dieser Abhandlung findet sich (Seite 527, Spalte 2, Zeile 10 von oben) folgender Satz: „Den c_{18}-Isomeren der Komplexe (Met R_4 R_2') sind offenbar Konfigurationsformeln zuerteilt worden, die mit ihren Spiegelbildern nicht deckbar sind. Man erkennt das leicht etwa am Beispiel der Formeln der c_{18}-Dichlorotetramminsalze .... In ähnlicher Weise findet sich dieses Verhältnis bei den Komplexen (Met R_4 A″)....“

Diese Bemerkungen sind sicherlich falsch, ebenso die in Fig. 117 angegebenen Formeln, welche sehr wohl deckbar sind (Axialdrehung über 90°). Statt (Met R_4 R_2') bzw. (Met R_4 A″) lese man (Met R_2 R_2' R_2'') bzw. (Met R_2 R_2' A″). In Fig. 117 streiche man entweder die Worte „nicht deckbar" oder man schreibe z. B. einen Äthylendiaminrest statt zweier benachbarter NH_3-Gruppen in der Horizontalebene.

Assen, Holland, Boschstraat 56.

BERICHTIGUNG ZU DER ABHANDLUNG „ÜBER DIE WIRKUNG VON KOLLOIDEN AUF DIE ÜBERSPANNUNG".

Von *Isgarischew* und *Sophie Berkmann.*

Heft 1/2 1922, S. 49, Tabelle 7 Zeile 12 von oben lies: 1,14575 statt: 1,4575.

BERICHTIGUNG ZU DER ABHANDLUNG: ÜBER DIE BILDUNG DER BLAUSÄURE AUS STICKSTOFF UND KOHLENWASSERSTOFFEN IM ELEKTRISCHEN LICHTBOGEN.

In Heft 9/10 dieser Zeitschrift (Maiheft 1922), S. 210 erwähnten wir versehentlich die Verwendung eines Le Rossignolschen Nadelventils zur Feinregulierung der Gasentnahme aus einer Stahlflasche. Das von uns benutzte Feinregulierventil, das sich vor dem Le Rossignolschen durch größere Betriebssicherheit auszeichnet, ist eine Konstruktion von F. Kirchenbauer, techn. Sekretär am Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der techn. Hochschule in Karlsruhe.

Karlsruhe, im Juni 1922.

A. Koenig und W. Hubbuch.



BÜCHERSCHAU.

Kapillarchemie. Eine Darstellung der Chemie der Kolloide und verwandter Gebiete. Von **H. Freundlich.** Zweite, völlig umgearbeitete Auflage. Leipzig 1922. Akad. Verlagsgesellschaft. 1181 S. brosch. 400 Mk., geb. 450 Mk.

Die schon ungeduldig erwartete Neuausgabe von Freundlichs Kapillarchemie ist erschienen und übertrifft alle Erwartungen. Fast 1200 Seiten sind es geworden, und wie vielmals wird man sie durchackern! Beglückwünschen wir den verdienten Verfasser, daß er, der Lebenspein nicht achtend, an seinem Werk so emsig und gedeihlich weiterarbeiten konnte. Mit der ersten Herausgabe seiner Kapillarchemie im Jahre 1909 hatte er sich sogleich zum annerkannten Führer in diesem weiten Wissensgebiete aufgeschwungen. Unter den unzähligen Arbeiten der Kolloidchemie, die seither ausgeführt wurden, wird es wenige geben, die durch dieses Buch nicht mitbeeinflußt worden sind. Man darf wohl sagen, daß nächst der Gründung und so vortrefflichen Leitung der Kolloidzeitschrift durch Wolfgang Ostwald das Kompendium Freundlichs die Pflege und das Emporblühen der Kolloidchemie am meisten gefördert hat. Es muß seinen Schöpfer mit Befriedigung erfüllen, wenn er jetzt die Früchte seines auf ein einheitliches Ziel hin zusammengefaßten Strebens sieht, die er in der um das Dreifache ihres früheren Umfanges vergrößerten Neuauflage darzubieten hat.

Die Haltung des ganzen Buches wird bestimmt durch das Bestreben, eine möglichst breite Grundlage zu finden, von der aus die verwirrende Mannigfaltigkeit kolloider Gebilde sicher beurteilt werden können. Freundlich sucht also allenthalben zu den allgemeinsten Begriffen vorzudringen, die die Erscheinungen an Phasengrenzen beherrschen. Er will aber durchaus vermeiden, doktrinär zu sein. Um beide Anforderungen zu vereinigen, nämlich einerseits Tiefe und anderseits vollkommene Ausschöpfung des Stoffes, gibt es nur einen Weg. Es ist derjenige, den uns Wilhelm Ostwald gelehrt hat: man muß streng systematisch vorgehen. Diese Methode hat nur den Nachteil, etwas schwerfällig zu sein. Sie bringt so dicke Bücher hervor, wie auch das Freundlichsche eins ist. Aber ihre Hauptgefahr, in umständlichen Begriffsbestimmungen und Einteilungen stecken zu bleiben, hat der Verfasser wohl zu vermeiden gewußt. Frisch und beweglich eilt die Darstellung fort und wendet sich vom allgemeinen sogleich zum besonderen Fall.

Es ist gerade die Einzelbeschreibung, die das Werk zu solchem Umfange anschwellen ließ. Eine vernünftige Behandlung der Sole zu geben, war das schwierigste. Verfasser ordnet sie in zwei Zügen an. Ist der erste, der lyophobe, endlich vorbeimarschiert und möchten wir Atem schöpfen, so rückt schon der zweite, der lyophile, auf, der fast ebenso lang ist. Glücklich, daß wenigstens die Gele in einem Zug vorüberkommen dürfen. Dem Schaum, Nebel und Rauch steht es nach altbewährtem kulinarisch-theatralisch-symbolischen Brauche wohl an, den Beschluß zu bilden in der langen und interessanten Reihe der mizellaren Gebilde.

Denn langweilig kann es einem nicht werden, wo fast auf jeder Seite irgendeine andere reizvolle Naturerscheinung den Leser fesselt. Da hört man z. B. von langgestreckten Molekülen der aliphatischen Reihe, die an der Phasengrenze sich ansammelnd wie Balken auf dem Wasser schwimmen, während sie an der Oberfläche der reinen organischen Flüssigkeiten wie Palisaden in der Erde stecken. Da kommt man von den Flügelschuppen des Kohlweißlings zum Sahneneis und von den Gallensteinen auf die Perlen; da findet man die Klebkapseln der Wasserpolypen mit der Ultrastruktur der Muskelfibrillen verknüpft; da werden pseudokristalline, anisotrop-amorph-feste Eiweiße den pseudo-amorphen, ultramikro-kristallinen Pflanzenfasern entgegengestellt. Bald funkeln die Ultramikronen bei der Gerinnung von Milch und Blut, bald drängt sich ein Gift in die Oberfläche, um, an die Schwelle des Lebens hingelagert, Atmung und Gärung und Assimilation zugleich lahmzulegen. Jetzt wird die geheimnisvolle Urzeugung, dann die Mutation erwogen; einmal das Verhältnis des Baues protoplasmatischer Mizellen zur Enzymwirkung, ein andermal die Natur von Eiweiß- und Stärke-Lösungen entwickelt. Da wir in allen diesen Dingen auch viel schlechte Literatur, ungenügende, verworrene Darstellungen haben, und solche Erzeugnisse, die mehr schaden als nützen, auch immer wieder neu entstehen, müssen wir den Gewinn überaus hoch einschätzen, den eine klare und zuverlässige, lehrbuchmäßige Erörterung gerade auf Gebieten stiftet, wo der Zusammenhang mit den Grundlagen der Wissenschaft leicht verloren geht.

Nur ein Mann mit außerordentlicher Belesenheit und entsprechend ausgebreitetem Interesse war imstande, eine solche Fülle von Material zu verarbeiten, das in den Fachzeitschriften verteilt ist von den Annalen der Physik bis zu den medizinischen Wochenschriften und noch darüber hinaus. An Hand eines sich über 40 Druckseiten erstreckenden Autorenverzeichnisses wird jeder Fachgenosse leicht feststellen können, mit welcher Umsicht alle einschlägige Literatur gesammelt und berücksichtigt worden ist. Ich fand sogar das Zitat einer ganz kleinen Publikation meines vormaligen, inzwischen leider verstorbenen Schülers U. Schlaepfer, der Stiefelwichse fabrizierte und seine hierbei gesammelten Erfahrungen über „water-in-oil emulsions" in einer englischen Zeitschrift niederlegte.

Blicken wir aufs Ganze und fragen wir uns, auf welchem Stande der Entwicklung die Kolloidchemie nun angelangt ist? — Es gibt eine Physik der Mikronen, eine Chemie der Mizelle und eine Physik und Chemie der Phasengrenze. Die erste hat ihren Gipfel schon erreicht in der Theorie der Brownschen Bewegung, nicht so die Erkenntnis der Mizelle und der Phasengrenze. Aber es sind doch in beiderlei Hinsicht gerade in der letzten Zeit sehr wesentliche Fortschritte gemacht worden. Während Kohlschuetters topochemische Untersuchungen aufklären wollen, in welchen Beziehungen die Mizelle zu Wachstumsvorgängen steht, berechnet Polanyi aus dem Adsorptions-Potential die dissoziierende Kraft des Adsorptionsraumes und hieraus die Natur und den Betrag der Katalyse im heterogenen System. Lassen sich diese Ansätze weiter entwickeln, so werden neben großen Gesetzen der anorganischen Natur auch viele dunkle Lebensvorgänge, soweit dieselben überhaupt chemischer Dynamik unterworfen sind, sich entschleiern lassen.

Wir hegen die Gewißheit, daß, wenn nach einem weiteren Jahrzehnt kolloidchemischer Forschung Freundlichs Kapillarchemie zum drittenmal erscheint, über diese und viele andere Fragen weite und ungeahnte Auskunft zu erteilen sein wird. Inzwischen besitzt die deutsche Wissenschaft in diesem Lehrbuch ein Instrument der Forschung, dem die ausländische Literatur auf diesem Gebiet nichts Gleiches an die Seite zu stellen hat. Eine Übersetzung ins Englische dürfte nicht ausbleiben.

E. Baur.

HOCHSCHUL- UND PERSONALNACHRICHTEN U A.

Basel. Dr. Tr. Sandmeyer der J. R. Geigy-A.G. ist gestorben.

Darmstadt (Techn. Hochule). Geh. Rat Dr. phil., Dr. med. h. c. R. Willstätter, München, wurde die Würde eines Dr. Ing. h. c. verliehen.

Frankfurt (Universität). Prof. Dr. A. Sieverts, Greifswald, hat einen Ruf als Ordinarius für anorganische Chemie und als Abteilungsvorsteher am Chem. Institut erhalten.

Freiburg (Universität). A. o. Professor der Chemie Dr. R. Schwarz wurde zum planmäßigen a. o. Professor der Naturwissenschaftlich-mathematischen Fakultät ernannt

Hannover (Techn. Hochschule). Direktor Dr. Fr. Quincke, von der Firma Rhenania Köln, wurde als Nachfolger des Geh.-Rat Prof. Dr. Ost zum o. Professor für techn. Chemie ernannt.

Karlsruhe (Techn. Hochschule). A. o. Professor Dr. K. Freudenberg, Freiburg, hat den Ruf als Nachfolger von Paul Pfeiffer angenommen.

Prag (Deutsche Techn. Hochschule). A. o. Professor Dr. H. Fleißner, Leoben, Montanistische Hochschule, wurde zum o. Professor der allgemeinen und analytischen Chemie und Probierkunde und Gasanalyse ernannt.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Erster Vorsitzender: Geh. Hofrat Prof. Dr. Dr.-Ing. h. c. F. Foerster, Dresden-A., Hohestraße 46.
Zweiter Vorsitzender: Geh. Hofrat Prof. Dr. Karl Elbs, Gießen, Frankfurter Straße 50.
Schatzmeister: Dr. Max Buchner, Hannover-Kleefeld, Schellingstraße 1.
Geschäftsführer: Privatdozent Dr. Fr. Hein, Leipzig, Talstraße 7, II.

Zur Beachtung: Die Geschäftsstelle ist vom 8. bis 25. August geschlossen; in dieser Zeit einlaufende einlaufende Korrespondenz kann daher erst nach dem 25. August beantwortet werden.

Gemäß § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen usw., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 31. Juli einschließlich) zu erheben.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Nr. 1796. Reihlen, Dr. Hans, Assistent am chemischen Institut, Greifswald, am Graben 5; durch A. Sieverts.
„ 1797. Makoff, Viktor, stud. chem., Berlin-Wilmersdorf, Helmstedterstr. 6; durch Karl Herrmann.
„ 1798. Stüssel, Dipl.-Ing. Rudolf, Hannover-Linden, Wittekindstr. 8; durch Max Bodenstein.
„ 1799. Bayer, Dr., techn. Chemiker bei der Bosn. Elektrizitäts-Aktien-Gesellschaft in Jajce; durch N. L. Müller.
„ 1800. Dr. Alexander Wacker, Gesellschaft für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., München, Prinzregentenstr. 20; durch Joh. Heß.
„ 1801. Dr. Max Lembert, Privatdoz. a. d. techn. Hochschule Karlsruhe i. B., Ettlingen i. B., Pforzheimer Str. 71; durch P. Askenasy.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 1847. Brandenburger, Herbert, cand. chem., Berlin-Steglitz, Arndtstr. 16.
Nr. 1848. Seidl, Erich, Ministerialrat, Berlin W 10, Hildebrandstr. 21.
„ 1849. Lauterbach, Dr.-Ing. Hans, Dresden-A., Hohe Str. 109.
„ 1850. Müller, Dr.-Ing. Friedrich, Institut für Elektrochemie, Techn. Hochschule, Dresden-A., Bismarckplatz.
„ 1851. Franck, Privatdoz. Dr., Direktor des Zentrallaboratoriums der Bayerischen Stickstoffwerke A.-G., Berlin-Westend, Württemberg-Allee 27.
„ 1852. Fricke, Privatdozent Dr. phil. et med., Robert, Münster i. W., Gertrudenstr. 15.
„ 1853. Hauff & Co., G. m. b. H., Feuerbach bei Stuttgart.
„ 1854. Köpke, Adolf, Oberingenieur a. D., Halle a. S., Landwehrstr. 2.

Adressenänderungen.

Nr. 636 ist jetzt übertragen auf „Chemische Fabriken Kunheim & Co., A.-G., Fabrik Kanne, Berlin-Niederschöneweide".
„ 1149. Mecklenburg, Prof. Dr. Werner, jetzt: Aussig a. E. (Tschechoslowakei), Verein für chemische und metallurgische Produktion.
„ 1678. Schmidt, Dr. K. Wilhelm, jetzt: Bitterfeld, Bezirk Halle, Ziegelstr. 8, II.

Gestorben.

Nr. 636. Kunheim.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Prof Dr. Paul Askenasy, Karlsruhe (Baden). Druck von Oscar Brandstetter, Leipzig.
Verlag „Chemie", Leipzig, Nürnberger Straße 48.



ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE
UND ANGEWANDTE PHYSIKALISCHE CHEMIE.

Z. f. Elektroch. Bd. **28.** 1. August 1922. Nr. 15/16 (S. 327–362).

ÜBER DIE ELEKTROLYTISCHE SCHEIDUNG VON KUPFER-ZINN-LEGIERUNGEN.

Von *Paul Weise.*

Einleitung.

Wie fast jedes Verfahren der Technik, so wird auch die fabrikmäßige Scheidung zweier oder mehrerer Metalle auf elektrolytischem Wege in erster Linie durch den Grad der Wirtschaftlichkeit bedingt. Dieser ist von der Größe der Apparatur, den Betriebskosten und von dem Mehrwerte der Endprodukte, der Veredlung, abhängig. Nach Überwindung großer Schwierigkeiten gelang es, bei einigen Verfahren jene Faktoren so günstig zu gestalten, daß der Betrieb lohnend wurde. Zu diesen gehört an erster Stelle die Raffination des auf etwa 98 bis 99 % angereicherten Rohkupfers, die seit etwa 1880 in Deutschland ausgebildet, heute einen wichtigen Zweig der Metallurgie darstellt. Außer amerikanischen Forschern sind es solche wie M. Kiliani, Hayden, W. Borchers, E. Wohlwill und andere, denen die Kupferraffination diesen Aufschwung verdankt. Ihre Arbeiten führten zu einfacheren Apparaturen und zur Verbilligung des Betriebes. Doch würde diese Scheidung des Kupfers von Fremdmetallen allein nicht wirtschaftlich sein, wenn nicht die an und für sich sehr geringen Mengen der Edelmetalle des Rohkupfers — besonders Silber und Gold — sich im Anodenschlamm anreicherten und durch ihre Gewinnung einen großen Teil der Betriebskosten deckten.

Fallen aber die Edelmetalle fort, so wird nur unter besonderen Umständen die Scheidung des Kupfers von Fremdmetallen sich lohnen; wenn nämlich z. B. entweder das Raffinatkupfer oder eines der Fremdmetalle außerordentlich hoch im Preise ist. Dies war während des Weltkrieges der Fall. Es fehlte damals nicht allein an Kupfer, sondern auch an Zinn; und so boten die Legierungen dieser beiden Metalle — die Bronzen — ein willkommenes Ausgangsmaterial zu ihrer Gewinnung, die auf elektrolytischem Wege versucht wurde.

Über die nach dieser Richtung hin angestellten Versuche ist, mit Ausnahme eines Patentes vom Jahre 1917[1]), so gut wie nichts in die Öffentlichkeit gedrungen. Ebenso fehlen genauere Angaben in der Literatur, die sich auf diesen Gegenstand beziehen; und das Vorhandene läßt sich im wesentlichen dahin zusammenfassen, daß das Zinn im schwefelsauren Elektrolyten z. T. als basisches Sulfat in Lösung geht und mit der Zeit das Kathodenkupfer verunreinigt[2]). Es erschien daher eine Behandlung dieses Gegenstandes lohnend, wenn auch unter den heutigen Verhältnissen kaum zu einer fabrikmäßigen Scheidung der Bronzen gegriffen werden wird.

Die Aufgabe vorliegender Abhandlung soll es daher sein, zunächst die für die Scheidung von Kupfer-Zinn-Legierungen wichtigen Vorgänge zu untersuchen und zwar bei Bedingungen, die im wesentlichen denen der Kupferraffination entsprechen. Ferner soll unter möglichst denselben Verhältnissen versucht werden, den Gang der Scheidung so zu leiten, daß nur das Kupfer in Lösung geht, das gesamte Zinn dagegen im Anodenschlamm bleibt, so daß reines Anodenkupfer erhalten wird. In diesem Teile soll gleichzeitig jenes erwähnte Patent nachgeprüft werden.

Vorfragen und Versuchsanordnung.

Es erhebt sich zunächst die Frage, welche Bedingungen erfüllt werden müssen, um eine Scheidung der Bronze zu ermöglichen. Angenommen, es läge ein schwefelsaurer Elektrolyt vor, in dem sich sowohl Kupfer- als auch Zinnsalze befänden. Soll nur Kupfer abgeschieden werden, das Zinn aber in der Lösung verbleiben, so müssen beide in der Spannungsreihe um einen gewissen Betrag voneinander entfernt stehen, d. h. abweichende Einzelpotentiale besitzen. Das ist beim Kupfer-Zinn aber in der Tat der Fall, denn das Einzelpotential des Kupfers ist $\varepsilon_h = +0{,}307$, während das des Zinns $\varepsilon_h = -0{,}190$, gemessen in einer 1 n-Lösung ihrer schwefelsauren Salze ist[3]). Nach der Formel

$$\varepsilon = \frac{0{,}0002\,T}{n} \log \frac{P}{p},$$

wo n die Wertigkeit, T die abs. Temp., P den Lösungsdruck und p den osmotischen Druck bedeuten, wird ε bei abnehmendem osmotischen Druck, d. h. bei geringerer Konzentration an Cu-Ionen steigen. Dadurch wird bei gleichbleibender Stromdichte die Kathode negativer polarisiert und so kann schließlich der Fall eintreten, daß die zum Kupfer gehörende Grenzstromdichte überschritten wird und Zinn mit ausfällt. Die Abnahme der Kupferkonzentration kann zwei Ursachen haben: die Ionenwanderung und eine ungenügende Ergänzung durch den Anodenvorgang. Die durch die Ionenwanderung bedingte Diffusionsschicht kann durch Konvektionsströme und durch Bewegen des Elektrolyten sehr gering gehalten werden. Die Zufuhr der Kupferionen hängt aber in erster Linie von der Beschaffenheit der Anode ab. Ebenso wird diese mitbedingend für die in den Elektro-



lyten gehende Zinnmenge sein, von deren Konzentration unter Umständen ebenfalls die Möglichkeit der Scheidung abhängt.

Die in Betracht kommenden Bronzen, Geschütz-, Statuen- und Glockenbronzen, enthalten selten mehr als 25% Zinn, da die bei dieser Zusammensetzung auftretende Verbindung $SnCu_3$ sehr hart und spröde ist[4]). Unter 25% lassen sich die Bronzen nach ihrer kristallinischen Struktur in drei Gruppen einteilen: bis 13% Zinn bestehen sie aus unter und in sich homogenen Kristalliten von α-Kristallen, bei 13 bis 24% Zinn aus dem gesättigten α-Kristall und dem gesättigten ε-Kristall, der weniger leicht als der α-Kristall oxydiert wird, und über 24% Zinn tritt obenerwähnte $SnCu_3$-Verbindung auf[5]). Da den Bronzen jeder der drei Abschnitte besondere physikalische Eigenschaften zu eigen sind, so wird auch ein abweichendes anodisches Verhalten zu erwarten sein.

Ein Kennzeichen dafür bietet das Anodenpotential[6]). Und zwar wird dieses je nach der Zusammensetzung der Legierung entweder sich dem edleren oder unedleren Bestandteile nähern. Außerdem ist es von der Zusammensetzung des Elektrolyten abhängig. Nach den Untersuchungen N. Puschins[7]) zeigt eine Bronze mit 0 bis 24 Atomproz. Zinn gegenüber Zinn in $^1/_1$ n-H_2SO_4 ein Potential, das annähernd dem des reinen Kupfers gleich ist, während zwischen 24 bis 26 Atomproz. Zinn ein scharfer Potentialabfall zu verzeichnen ist. Somit haben sich obige Erwartungen z. T. erfüllt.

Durch die Kenntnis des Anodenpotentials sind wir in die Lage versetzt, weiteres über die anodischen Vorgänge auszusagen[8]). Bei anodischer Polarisierung wird zunächst der Vorgang eintreten, dem das negativste Potential entspricht, d. h. das Zinn geht zweiwertig in Lösung. Dadurch steigt aber in dieser die Konzentration von $Sn^{\cdot\cdot}$ immer mehr an und das Potential wird immer weniger negativ. Da nun die Entfernung der Potentialwerte von $\varepsilon_{Sn-Sn^{\cdot\cdot}}$ und $\varepsilon_{Sn-Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}}$ bei gleicher Ionenkonzentration nur $0{,}906 - 0{,}875 = +0{,}031$ Volt beträgt, so werden auch alsbald vierwertige Zinnionen in Lösung gehen. In unserem Falle ist aber das Potential der Anode das des Kupfers, also stark positiv. Infolgedessen wird hier die Konzentration der $Sn^{\cdot\cdot}$ so schnell ansteigen, daß schon nach kurzem Stromdurchgange nur vierwertige Zinnionen gebildet werden können. Die späteren Untersuchungen werden diese theoretischen Betrachtungen vollkommen bestätigen.

Da das Äquivalent des $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} = 118{,}7:4 = 29{,}7$ und das des $Cu^{\cdot\cdot} = 63{,}57:2 = 31{,}8$ ist, so wird die Anode sich gleichmäßig lösen und zwar etwa in demselben Maße wie Kupfer an der Kathode niedergeschlagen wird.

Ob und wie weit das Zinn in Lösung geht, darüber kann jetzt noch nichts Genaueres gesagt werden. Die Frage nach dem Zinngehalte des Elektrolyten und seinem Einfluß auf den Kathodenvorgang bleibt demnach erst noch offen und soll im experimentellen Teil behandelt werden. Dagegen kann die Frage nach der Verarmung der Lösung an Kupfer schon jetzt dahin beantwortet werden, daß entsprechend dem Zinngehalte der Anode von ihr weniger Kupfer gelöst werden wird als an der Kathode niedergeschlagen wird.

Bei der Elektrolyse muß also für eine Ergänzung der Kupferionen gesorgt werden; und dieses geschah, wie Fig. 1 zeigt, durch Kupfer-

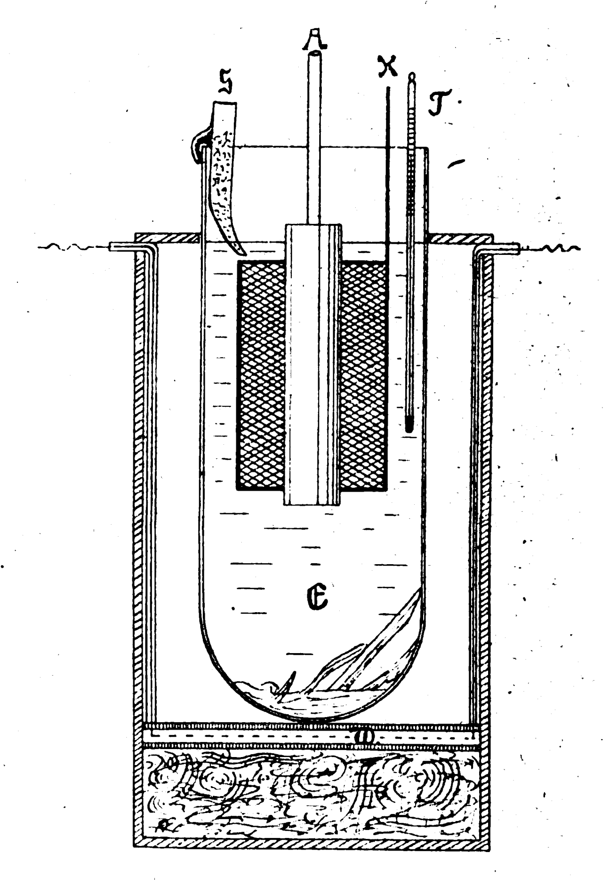


Fig. 1.

sulfat, das in sechs kleinen, unten verengten Glasröhren — sog. Sättigungsröhrchen (*S*) — gefüllt wurde, die auf dem Rande der Zelle saßen. Die Zelle (*E*) bildete ein zylindrisches Glasgefäß von 5,5 cm Durchmesser und 17 cm Höhe, so daß vom unteren Rande der Anode noch etwa 6 cm Höhe für den Anodenschlamm frei blieben. Als Anode wurde ein Bronzezylinder (*A*) von anfänglich 12 mm Durchmesser und 9 cm Länge verwendet. Sie bestand aus reinstem Elektrolytkupfer und Analysenzinn und wurde nach dem Gusse nochmals auf etwa 500° erwärmt und langsam abkühlen gelassen, zwecks Erlangung gleichmäßiger Struktur. Anlehnend an die Kupferraffination bestand die Kathode aus einem Hohlzylinder von dünnem, gerolltem Kupferblech (*K*) von 5 cm Durch-

messer und 6 cm Höhe. Sie wurde schwach eingefettet, um ein leichtes Abnehmen des Niederschlages zu ermöglichen[9]). Diese Versuchsanordnung wurde bei allen Versuchen, wo nicht ausdrücklich eine andere Apparatur erwähnt wird, beibehalten. Ebenso hielt ich es mit der Temperatur, Stromdichte und dem Elektrolyten; und zwar betrug die Temperatur 42 bis 45°, die Stromdichte 150 A/m² Anodenfläche und der Elektrolyt bestand aus einer Lösung von 15% $CuSO_4$, 5 H_2O und 5% freier H_2SO_4; also ebenfalls wie bei der Kupferraffination[10]).

Die Stromdichte wurde auf die Anode bezogen, weil in der Versuchsanordnung die Oberflächen der Elektroden stark voneinander abweichen und weil sich die der Anode bei jedem Versuche ändert. Daher wird hier die Beschaffenheit des Kathodenkupfers weniger berücksichtigt und erst bei späteren Versuchen, bei denen die Stromdichte auf die Kathode bezogen wird, auch auf Aussehen und Eigenschaften des Niederschlages Wert gelegt.

Die Erwärmung geschah von unten, mittels eines Widerstandsofens (*W*); die hierdurch bedingte Wärmeströmung war willkommen im Hinblick auf die erwähnte Diffusionsschicht.

Vorversuche und Analysenmethoden.

Es sollen zunächst zwei Versuchsreihen mitgeteilt werden, deren Versuchsbedingungen zwar von den erwähnten, den „Normalen", abweichen, die aber einige beachtenswerte Ergebnisse liefern.

So bestanden bei den Versuchen der Tabelle 1 die Zellen aus zufällig vorhandenen, kleinen, quadratischen Tongefäßen mit einem Tondiaphragma in der Mitte. Die Anode war rechteckig und von gleicher Größe wie die Kathode. Die Temperatur betrug etwa 20°.

Tabelle 1.
I = 0,15 A. Klemmspannung = 0,19 V.

Nr.			1	2	3
Sn-Gehalt der Anode		%	10,26	18,79	29,52
Abnahme der Anode		g	2,669	2,657	1,330
Zunahme der Kathode		g	2,651	2,653	2,651
Sn v. d. Anode gelöst	gesamt	g	0,274	0,499	0,393
	im Schlamm		0,243	0,401	0,390
	im Elektrolyten	g	0,029	0,097	0,003
	im Elektrolyten	% des Ganzen	10,63	19,49	0,82
Geglühter Schlamm		g	0,323	0,518	0,512
Cu im Schlamm		g	0,014	0,005	0,014

Die Klemmspannung wurde aus dem Mittel verschiedenster Messungen e mittelt, die sich über die gesamte Versuchsdauer ersfreckten. Trat dagegen Passivität ein, so wurde die hierdurch erhöhte Klemmspannung nicht mit in Rechnung gesetzt.

Die Tabelle zeigt, daß immer ein Teil des von der Anode gelösten Zinns in den Elektrolyten geht, während der Rest den Anodenschlamm bildet. Außerdem gestattet sie, eine der im vorigen Abschnitte aufgestellten Behauptungen nachzuprüfen, nämlich die, daß die Abnahme der Anode etwa gleich der Zunahme der Kathode sei, wobei zu beachten ist, daß das Kupfer des Anodenschlamms zum größten Teile auf mechanischem Wege von der Anode abgelöst wird. So ist die Zunahme der Kathode des Vers. Nr. 1 = 2,651 g, während die Abnahme der Anode abzüglich des Kupfers im Schlamm 2,669 — 0,014 = 2,655 g beträgt. Beide Zahlen stimmen gut miteinander überein.

Sodann wurde festgestellt, daß der Katholyt zinnfrei war, worauf aber erst später eingegangen werden soll.

Da der Schlamm auf der Anode sehr fest haftete, wurden einige Versuche (Tabelle 2) mit bewegter Anode — etwa 180 bis 240 Umdrehungen in der Minute — ausgeführt, die sich außerdem dadurch auszeichneten, daß die Kathode aus einem Platindrahtnetz bestand und daß, um eine von der Versuchsanordnung unabhängige Bestimmung der durchgegangenen Elektrizitätsmenge zu haben, ein Kupferkoulometer eingeschaltet wurde.

Infolge der Bewegung der Anode haftete zwar der Schlamm auf ihr weniger fest, doch ging viel mehr Zinn in Lösung und ein Hauptziel sollte es ja sein, dieses möglichst ganz im Anodenschlamm zu gewinnen. Außerdem ist der Kupfergehalt im Schlamm geringer, was wohl mit der Bewegung der Anode zusammenhängt.

Tabelle 2.
Kl = 0,17 V; i = 0,5 A.

Nr.			1	2	3
Sn-Gehalt der Anode		%	10,26	18.79	29,52
Abnahme der Anode		g	14,922	15,240	1,387
Zunahme der Kathode		g	14,551	14,571	9,150
Kupfer im Coulometer		g	14,610	14,643	11,193
Sn v. d. Anode gelöst	gesamt	g	1,531	2,864	0,410
	im Schlamm	g	0,423	0,325	0,337
	im Elektrolyten	g	1,099	2,527	0,067
	im Elektrolyten	% des Ganzen	71,77	88,23	15,92
Geglühter Schlamm		g	0,582	0,509	0,447
Cu im Schlamm		g	0,036	0,075	0,014

Die Ergebnisse der Versuche unter „normalen" Bedingungen (Tabelle 3, Nr. 1 bis 4) weichen im wesentlichen nicht von denen der Tabelle 1 ab, auch nicht in bezug auf den Zinngehalt der Elektrolyten. Beim Versuch Nr. 5 ging dagegen mehr Zinn in Lösung, da 8% freie H_2SO_4 zugegeben worden war; doch blieb der Elektrolyt stets klar und die nach kurzer Elektrolysendauer auf den Anoden vorhandene Schlammschicht war von dunkelgrauer Farbe mit deutlich sichtbaren metallischen Kupferflitterchen.

Um die Vorgänge während der Elektrolyse überblicken zu können, müssen wir über die Eigenschaften des Zinns im Elektrolyten und Schlamm unterrichtet sein; doch vorher sollen noch die angewandten Analysenmethoden kurz besprochen werden. Die Kathodenniederschläge wurden nach dem Verfahren von Busse[11]) untersucht, indem

Tabelle 3.
i = 0,5 A.

Nr.	1	2	3	4	5
Sn-Gehalt der Anode . . . %/0	9,16	8,82	19,29	9,43	8,82
Abnahme der Anode . . . g	7,499	7,505	3,635	36,562	3,111
Zunahme der Kathode . . . g	7,487	7,462	6,171	35,811	3,116
Sn von der Anode gelöst — gesamt . . . g	0,687	0,662	0,701	3,448	0,274
Sn von der Anode gelöst — im Elektrolyten . . . g	0,081	0,110	0,162	1,790	0,074
Sn von der Anode gelöst — im Elektrolyten . . . % des Ganzen	11,81	16,56	23,08	51,93	27,01
Klemmenspannung . . .	0,17	0,17	0,17	0,17	0,16

der Niederschlag mit Salpetersäure behandelt wurde. Hierbei bleibt das Zinn als schwerlösliche Metazinnsäure zurück, während das Kupfer in Lösung geht. Der Anodenschlamm wurde nach dem Waschen und Glühen mit konz. Salpetersäure behandelt, im Filtrate das Kupfer als Cu_2S bestimmt und der Rückstand mit Schwefel und Soda geschmolzen, um noch etwa vorhandenes Kupfer zur Wägung bringen zu können. Zur Bestimmung des Zinns im Elektrolyten wurden drei verschiedene Methoden miteinander verglichen: 1. Nach dem Verdünnen mit der 5- bis 6fachen Menge Wasser wurde zum Sieden erhitzt und NH_4NO_3 zugegeben, dann abfiltriert und mit NH_4NO_3-haltigem Wasser gewaschen. 2. An Stelle des Ammoniumnitrats wurde beim Sieden Natriumsulfat zugegeben. 3. Der Elektrolyt wurde eingedampft und mit Salpetersäure versetzt. Waschwasser wie vorher.

Ergebnis: Filtriert durch Papierfilter.

100 cm^3 Elektrolyt enthielten nach Methode:

	I	II	III
	0,0327 g	0,0336 g	0,0325 g
	0,0321 g	0,0330 g	0,0320 g
	0,0330 g	0,0327 g	0,0327 g
im Mittel:	0,0326 g	0,0331 g	0,0324 g

Demnach lieferte Methode I und III gleich gute Werte, während bei Nr. II etwas höhere Werte gefunden wurden. Durch die Zusätze ballt sich die Zinnsäure beim Erwärmen besser zusammen. Zu den beiden Zusätzen kam später noch ein dritter: KH_2PO_4, hinzu. Ich gebe die Werte schon hier an:

Ergebnis: Filtriert durch Membranfilter[12]) Nr. 1: 100 cm^3 Elektrolyt enthielten nach Methode:

	I	II	III	IV
	0,0245 g	0,0257 g	0,0244 g	0,0277 g
	0,0247 g	0,0252 g	0,0247 g	0,0278 g
i. M.:	0,0246 g	0,0254 g	0,0246 g	0,0278 g

Bei Nr. IV wurden 4 Millimol PO_4 zugegeben. Die Phosphorsäure machte den Niederschlag sehr grobflockig, doch geht das Fällungsmittel mit in den Niederschlag, so daß die Werte zu hoch ausfallen. Entsprechend der Genauigkeit und Einfachheit der Methode I wurde diese ausschließlich angewandt.

Untersuchung des Zinns im Schlamm und Elektrolyten.

a) Schlamm. Aus der Experimentalchemie sind zwei Arten der Zinnsäure bekannt. Die a- und b-Zinnsäure. Jene wird von den verdünnten Mineralsäuren, von KOH und K_2CO_3 leicht gelöst, während die b-Zinnsäure schwer löslich ist[13]). Zwar sind diese Reaktionen nach E. Heinz[14]) nicht immer zuverlässig, doch vermögen sie anzugeben, ob sich die untersuchte Zinnsäure der a- und b-Säure nähert. Bei einer Behandlung des Schlammes Versuch I Tabelle 3 wurden 0,93% des Zinns gelöst, während von dem Versuch II Tabelle 3 praktisch nichts in Lösung ging. Durch Salzsäure wurde mehr gelöst, so von dem ersten Schlamm 23,25% Zinn. Hieraus geht hervor, daß sich die Zinnsäure des Schlammes der b-Zinnsäure nähert.

b) Elektrolyt. 1. Wertigkeit. Aus den theoretischen Betrachtungen wurde gefolgert, daß das Zinn vierwertig in Lösung geht. Die Untersuchung des Elektrolyten mit $KMnO_4$ ergab, daß nach kurzem Stromdurchgange (1 bis 2 Stunden) nur Stannisalze vorhanden waren. Nach längerer Stromdauer traten aber Reduktionserscheinungen auf. So entfärbten 50 cm^3 Elektrolyt 2,80 cm^3 n/50 $KMnO_4$-Lösung. Diese Reduktionserscheinungen rührten aber von Cuproverbindungen her, denn der gleiche Kupferelektrolyt, ohne Zinn mit Zusatz von met. Kupfer, der dieselbe Zeit wie bei der Elektrolyse auf gleiche Temperatur erhitzt wurde, vermochte 2,78 cm^3 einer n/50 $KMnO_4$-Lösung zu entfärben.

2. Teilchengröße. Ob die Zinnsäure im Elektrolyten sich der a- oder b-Säure nähert, kann nicht wie beim Schlamm untersucht werden, da besonders die a-Säure leicht Veränderungen (z. B. durch Kochen) unterworfen ist. Ein anderes Merkmal besitzen wir aber in der Teilchengröße, da nach W. Mecklenburg[15]) die b-Zinnsäure die größeren Teilchen enthält. Es wurde versucht, die ungefähre Teilchengröße durch geeichte Membranfilter verschiedener Porenweite[16]) zu bestimmen. Hierzu dienten Membranfilter nach Bachmann und Zsigmondy, die in der Art geeicht waren, daß ihre Nr. die Anzahl Sekunden angibt, in der eine bestimmte Wassermenge bei gleichem Druck durchgepreßt wird. Natürlich ist diese Bestimmungsmethode nur roh, doch genügte sie

in unserem Falle. Es wurde vom Zinn zurückgehalten, von

Nr. 1 = 0,45 % Nr. 40 = 18,39 %
Nr. 5 = 1,92 % Nr. 80 = 24,90 %
Nr. 10 = 4,21 % Nr. 150 = 37,93 %
Nr. 20 = 5,36 %.

Die Zinnteilchen sind demnach in den verschiedensten Größen vorhanden, doch kann nach Versuchen von R. Franz[17]) gefolgert werden, daß auch hier sich die Zinnsäure der b-Form nähert. Einen weiteren Beweis aus der Adsorptionsisotherme der Phosphorsäure s. S. 334.

Noch auf etwas anderes macht uns die Bestimmung der Teilchengröße aufmerksam, nämlich: auf den suspensoiden Zustand der Zinnsäure. Und da auch im Lichtkegel einer Quecksilberdampflampe ein Tyndallkegel deutlich wahrgenommen wurde, so hoffte ich durch ultramikroskopische Untersuchung den kolloiden Charakter unzweifelhaft festzustellen[18]).

3. Ultramikroskopische Untersuchung. Da der Elektrolyt sich nach längerem Stehen, nach Wasserzugabe oder Erwärmen trübte, so wurde eine frischbereitete Lösung untersucht, die vorsichtig vom Schlamm abgehebert und nicht wie sonst filtriert wurde. Zur Untersuchung gelangten nur die ganz klaren, oberen Schichten.

Der zinnfreie Elektrolyt zeigte im Ultramikroskop einen Kegel, der nicht stärker als im destillierten Wasser war. Dagegen wurden bei einem zinnhaltigen Elektrolyten ziemlich zahlreiche, hellleuchtende große Kolloidteilchen sichtbar, mit schwacher Eigenbewegung und einer Anzahl von etwa 20 bis 40 unter dem großen Okularnetz. Außerhalb des Kegels waren keine oder nur wenige Teilchen zu sehen. Der Kegel selbst war, soweit man es bei der großen Lichtstärke der Einzelteilchen beurteilen konnte, nur schwach oder kaum ausgebildet. Durch Verdünnung mit Wasser wurden die Teilchen sehr zahlreich und kleiner, unter schwächer werdendem Kegel. Somit liegt hier die Zinnsäure in kolloider Form vor. Die Erscheinungen bei der Verdünnung deuten auf Hydrolyse hin. Außerdem wurde noch ein zinnhaltiger Elektrolyt untersucht, der mit 2,5 % Na_2SO_4 versetzt worden war. Hier wurden zahlreiche, teilweise sehr große Teilchen sichtbar, die keine bestimmte Farbe und geringe Bewegung besaßen. Der Lichtkegel war sehr deutlich und hell. Bei größerer Verdünnung verschwand er sichtlich, ohne daß zunächst die Teilchenzahl abnahm.

4. Wanderungssinn. Nachdem so festgestellt worden ist, daß das Zinn sich als vierwertige, kolloide Zinnsäure im Elektrolyten befindet, wäre eine Bestimmung des Wanderungssinns sehr erwünscht. Diese stößt aber auf Schwierigkeiten, die darin begründet liegen, daß beim Stromdurchgange die vorhandenen Salze und besonders die freie Säure den Hauptteil des Stromtransportes übernehmen. Versuche, die Elektrolyte mittels Dialyse durch einen Pergamentschlauch der Firma Carl Schleicher & Schüll zum Teil zu entfernen, führten zu keinem Ergebnis, da die Zinnsäure schon nach vier Stunden ausflockte und nach 74 Stunden die Lösung zinnfrei war, obwohl sie noch immer Schwefelsäure und Kupfersulfat enthielt. Nicht unwesentlich war aber die Feststellung, daß die Zinnsäure durch die Pergamenthaut nicht zu diffundieren vermag. Es wurde nun trotzdem die direkte Kataphorese der frisch bereiteten Elektrolytlösung versucht und zwar zunächst nach der Anordnung von Burton[19]), mit stehendem U-Rohr. Sie erwies sich aber als unzweckmäßig, da das Zinn an der Kathode ausflockte und als scharf nach oben abgegrenzter Ring zu Boden sank. Es wurde deshalb eine Apparatur gewählt, wie sie E. Heinz[20]) verwendete und die etwa die Umkehrung des Burtonschen Apparates darstellt, indem das U-Rohr sich als Heber zwischen zwei Bechergläsern befindet.

Ergebnis: Versuchsdauer je etwa 8 Stunden; t = Zimmertemperatur; i = 70 mA.; e = 65 V.

Tabelle 4.

Nr.	SnO_2 in mg			
1	25 cm³ Katholyt (Pt)	enth.	5,9	Anm.: Die Bezeichnungen (Pt) bzw. (Cu) bedeuten das Material, aus der die Kathode bzw. Anode bestand.
	25 cm³ Anolyt (Cu)	„	8,5	
2	25 cm³ Katholyt (Pt)	„	4,6	
	25 cm³ Anolyt (Pt)	„	5,6	
3	50 cm³ Katholyt (Cu)	„	44,0	
	50 cm³ Anolyt (Cu)	„	47,9	
4	50 cm³ Katholyt (Cu)	„	87,9	
	50 cm³ Anolyt (Cu)	„	98,1	

Beim Versuche Nr. 2 hatte sich am Platinblech der Anode ein feiner, hellbrauner Niederschlag gebildet, und da außerdem bei allen Versuchen eine deutliche Anreicherung an Zinn im Anolyten zu erkennen ist, so wandert demnach die Zinnsäure zur Anode.

Vorgänge an der Anode und Kathode und Veränderung des Elektrolyten.

Nach den vorliegenden Ergebnissen hätten wir an der Anode folgenden Vorgang: $Cu + \oplus + \oplus = Cu^{\cdot\cdot}$ und $Sn + \oplus + \oplus + \oplus + \oplus = Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$. Und zwar muß sich nach den Überlegungen auf Seite 328 die Anode als Ganzes lösen. Das Stanniion wird alsbald hydrolysiert: $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 3H_2O = 4H^{\cdot} + H_2SnO_3$, wobei die entstehende Zinnsäure als sehr schwache und praktisch unlösliche Säure keine große Neigung zur Dissoziation zeigt. Durch die freie Schwefelsäure können wir uns nun eine Säurepeptisation[21]) vorstellen, deren Vorgang bildlich etwa folgendermaßen zu denken wäre, wobei ich mich der Darstellungsweise nach dem Vorschlage R. Zsigmondy's[22]) bediene:

$$SnO_2 + H_2SO_4 = SnOSO_4 + H_2O$$

$$\boxed{SnO_2} + SnOSO_4 = \boxed{SnO_2}\, SnOSO_4$$

Adsorption — Submikron mit Oxysulfat, neutral.

Durch Dissoziation $\boxed{SnO_2}\, SnO^{\cdot\cdot} + SO_4^{\cdot\cdot}$ wird sich die kolloide b-Zinnsäure bilden. Diese müßte aber hiernach zur Kathode wandern, während eine Anreicherung der Anodenflüssigkeit festgestellt wurde. Bei den Versuchen, die Zinnsäure durch Ausfällung zu beseitigen, werde ich hierauf wieder zurückkommen (s. S. 336).

Die Ursache, daß sich Zinnsäure im Elektrolyten befindet, wäre nach obigem in der freien Schwefelsäure zu suchen und ein neutraler Elektrolyt müßte somit zinnfrei bleiben. Das ist in der Tat, wie Tabelle 5 zeigt, der Fall.

Tabelle 5.

Nr.	1	2	3
Sn-Gehalt der Anode . %	7,89	7,54	7,54
Abnahme der Anode . . g	3,197	5,027	7,734
Zunahme der Kathode . g	3,162	5,006	7,363
Sn v. d. Anode gelöst . . g	0,252	0,379	0,583
Sn im Elektrolyten . . . g	praktisch	zinnfrei	
Klemmspannung	0,50	0,55	0,50
i = A	0,30	0,40	0,40

Umgekehrt müßte mit steigendem Säuregehalte auch die Zinnmenge wachsen. Auch dies bestätigt sich bei dem Versuche 5 der Tabelle 3. Natürlich wächst auch der Zinngehalt mit der Zeit (Tab. 3) und zwar so lange, bis eine Sättigungsgrenze erreicht ist, die von der Natur des Elektrolyten abhängt.

Die Anode löst sich zwar als Ganzes, doch ist bei der Berechnung auf Seite 329 eine kleine Differenz vorhanden, das heißt, von der Anode löst sich immer etwas mehr als an der Kathode zuzüglich des Kupfers im Schlamm abgeschieden wird. Dieses beruht nach Borchers[23]) auf der schon erwähnten reduzierenden Wirkung des metallischen Kupfers auf eine saure Kupfersulfatlösung, wobei schwefelsaures Kupferoxydul entsteht, das durch den Einfluß der Luft in Oxydsalz übergeht.

Die metallischen Kupferflitterchen im Anodenschlamm werden nach Wohlwill[24]) dadurch gebildet, daß neben $CuSO_4$ etwas $CuHSO_4$ entsteht, das aber alsbald wieder in $CuSO_4$ und metallisches Cu zerfällt. Das Kupfer setzt sich als kristallinischer Niederschlag auf der Anode ab. Diese kristallinischen Teile werden langsamer angegriffen als der Kern der Elektrode und schützen die unter ihr befindlichen Teile der Elektrode vor dem anodischen Angriff, so daß Erhebungen entstehen, die schließlich unterspült werden und abfallen. Dazu kommt wohl noch, daß in der kristallinischen Struktur der Bronze einige bevorzugte Richtungen leichter angreifbar sind; schon hierdurch allein könnten Unterhöhlungen und Abfallen metallischen Kupfers auftreten. Durch Bewegen der Anode (Tab. 2) scheint diesem Unterhöhlen entgegengewirkt zu werden.

Bei höherem Zinngehalte treten leicht Passivitätserscheinungen auf, so bei den Versuchen 3 der Tab. 1, 2 und 3. Versuche bei 42° und einer Stromdichte von 300 A je qm Anodenfläche ergaben folgende Zeiten:

Sn-Geh. der Leg.	passiv in
15,35%	160 Min.
19,29%	53 „
24,52%	15 „

während bei 60° gefunden wurde:

Sn-Geh. der Leg.	passiv in
15,35%	225 Min.
19,29%	90 „
24,52%	30 „

Bei 150 A/m^2 Anodenfläche und einer Temperatur von 70 bis 75° trat bei einem Sn-Geh. der Leg. von 19,29% innerhalb 8 Stunden keine Passivität ein. Als Eintritt der Passivität wurde der Augenblick genommen, bei dem die Klemmspannung (meistens plötzlich) z. B. von 0,17 V auf 1 und mehr Volt stieg. Sowohl durch Temperaturerhöhung als auch durch Bewegen der Anode wird der Eintritt der Passivität hinausgezögert. Sie kann durch Abkratzen der sich bildenden Schlammschicht, oft auch durch Stromunterbrechung behoben werden. Es scheint demnach hier eine mechanische Passivität vorzuliegen.

Der Kathodenvorgang lautet: $Cu^{\cdot\cdot} = Cu + \oplus \ominus$. Allerdings können bei zu hoher Cupriionenkonzentration und bei zu wenig freier Schwefelsäure auch Cuproionen gebildet werden[25]), $Cu^{\cdot\cdot} + Cu = 2\,Cu^{\cdot}$, was auch die Versuche der Tab. 5 bestätigten, da hier das Kathodenkupfer von dunkler Farbe und spröde war.

Da die Abscheidung des festen Metalles als ein Kristallisationsvorgang anzusehen ist[26]) und sich dieser aus zwei verschiedenen Vorgängen — der Kernbildung und der Kristallbildung — zusammensetzt, so wird die Temperatur, Stromdichte und Elektrolytkonzentration nicht ohne Einfluß auf die Form des Niederschlages sein. Nach F. Förster[27]) wird durch Temperatursteigerung bis zur mittleren Temperatur (50°) die Dichtigkeit und Gleichförmigkeit der Struktur des Kupfers begünstigt. Bei weiterer Steigerung wird dagegen die Struktur gröber. Ebenso macht höhere Stromdichte und größere Konzentration an freier Säure die Niederschläge gleichmäßiger[28]); bei zu hoher Stromdichte tritt dagegen leicht pulvrige Abscheidung ein. Zu diesen schon von der Kupferraffination her bekannten Tatsachen kommt hier noch der Einfluß der kolloiden Zinnsäure hinzu. Da sie nach der Anode wandert, wird sie durch den Strom nicht zur Kathode gelangen können, doch ist von den Kolloiden bekannt, daß sie an den Kristallflächen adsorbiert werden[29]).

So geht z. B. Gelatine in den Kathodenniederschlag, der dadurch feinkörniger wird. Und da nun aus der Galvanoplastik bekannt ist, daß Kupferniederschläge durch kleine Zinnmengen des Elektrolyten gleichmäßiger werden, so ist durch Analogieschluß aus der erwähnten Wirkung der Gelatine zu folgern, daß auch hier Zinn in den Niederschlag geht, wenn auch nach der Methode von Busse (l. c.) kein Zinn in den Niederschlägen (Tab. 1 bis 3) nachgewiesen werden konnte. Unser Ziel sollte es aber sein, möglichst reines Kathodenkupfer zu gewinnen und wir werden daher versuchen müssen, den Elektrolyten praktisch zinnfrei zu halten. Doch vorher soll noch die Veränderung der freien Säure des Elektrolyten untersucht werden, da ja diese mitbestimmend auf den Zinngehalt ist.

Aus der Tatsache, daß sich anodisch neben $Cu^{\cdot\cdot}$ auch $H^{\cdot}$ durch Hydrolyse des $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ bildet, kathodisch aber nur $Cu^{\cdot\cdot}$ verschwindet, ist zu folgern, daß — im Gegensatz zur Kupferraffination — hier die Konzentration der freien Säure ständig zunimmt. Um das nachzuprüfen, bestimmte ich die Kupfermenge der Lösung elektrolytisch und berechnete hieraus die Menge der gebundenen SO_4-Ionen. Ihre Gesamtmenge wurde durch Fällung mit $BaCl_2$ bestimmt. Nach einer Elektrolysendauer von 7,66 Ah betrug die Kupferabnahme 0,192 g (= 3,02 Millimol), während die SO_4-Ionen um 0,284 g (= 2,96 Millimol) zugenommen hatten.

Versuche zur Entfernung des Zinns aus dem Elektrolyten.

a) Durch Zusätze. Nach der Fällungsregel von Schulze-Hardy[30]) werden negative Kolloide nach Maßgabe der Wertigkeit der Kationen, positive nach Maßgabe der Anionen koaguliert und zwar derart, daß dreiwertige Ionen stärker als zweiwertige und diese wieder stärker als einwertige fällend wirken. Da dem Wanderungssinn gemäß unsere Zinnsäure negativ geladen ist, so versetzte ich 20 cm³ einer Lösung, die 22,6 mg Zinn enthielt, bei 42° mit Aluminiumsulfat in Konzentrationen von 3, 9, 15 usw. bis 300 Millimol Al und beobachtete, bei welcher Konzentration Trübung bzw. Flockung eintrat. Nachdem 75 Millimol Al zugegeben worden waren, trat eine schwache Trübung ein, die aber durch stärkeren Aluminiumzusatz nicht vermehrt wurde und nach 34 Stunden keine Flockenbildung zeigte. Ebenso wurde (Tab. 6) auch bei der elektrolytischen Scheidung durch Aluminiumzusatz der Zinngehalt nicht geringer (vgl. Tab. 8); im Gegenteil trat, mit Ausnahme des Versuchs 2, eine Schutzwirkung ein, die mehr Zinn in Lösung gehen ließ.

Um vergleichbare Werte zu erhalten, wurde der Wert a eingeführt, der das Verhältnis der Kationen- bzw. Anionenkonzentration des Zusatzes zur Konzentration des von der Anode gelösten SnO_2 wiedergibt. Die Menge des angewandten Elektrolyten betrug stets, falls nicht ausdrücklich ein anderer Wert angegeben wird, 250 cm³.

Auch bei längerer Versuchsdauer ging bei a = 3,196 fast ebensoviel Zinnsäure in Lösung als unter „normalen" Bedingungen:

Tabelle 7.

Bei Nr. 2 Zusatz: $Al_2(SO)_4)_3$. 18 H_2O. Kl = 0,17 V.

Nr.	1	2
Sn-Gehalt der Anode . . . . %	9,43	8,99
Zusatz in Millimol Al	—	354
a	—	3,20
Abnahme der Anode . . . . . g	36,562	37,068
Zunahme der Kathode . . . . g	35,811	35,867
Sn v. d. Anode gelöst: gesamt . . . . g	3,448	3,333
Sn v. d. Anode gelöst: im Schlamm . . . . . g	1,654	1,746
Sn v. d. Anode gelöst: im Elektrolyten . . . . . . g	1,790	1,579
Sn v. d. Anode gelöst: im Elektrolyten % des Ganzen	51,93	47,39
Geglühter Schlamm . . . . . . g	3,220	3,633
Cu im Schlamm . . . . g	0,893	1,128
i = A	0,40	0,45

Bei Zusatz von Magnesiumsulfat macht sich wie beim Aluminium eine Schutzwirkung bemerkbar (Tab. 8). Doch steigt oder sinkt hier ebenso wie dort der Zinngehalt des Elektroltyen nicht regelmäßig mit der zugesetzten Menge, sondern es tritt eine unregelmäßige Reihe auf (Tab. 7 und 8).

Es müssen hier auch die Verhältnisse an der Kathode berücksichtigt werden. Falls nämlich ein Al- oder Mg-Salz zugegen ist, könnte sich beim Stromdurchgange an der Kathode eine

Tabelle 6.

Zusatz: $Al_2(SO_4)_3$. 18 H_2O. $a = \frac{\text{Mol Al}}{\text{Mol } SnO_2 \text{ v. d. Anode gel.}}$. Kl = 0,17 V.

Nr.	1	2	3	4
Sn-Gehalt der Anode . . . . %	9,16	9,30	9,16	9,30
Zusatz in %	1,5	2,5	5,0	10,0
Zusatz in Millimol Mg	45	75	150	300
a	2,10	3,20	7,72	15,1
Abnahme der Anode . . . . g	6,928	7,487	6,298	6,329
Zunahme der Kathode . . . . g	6,888	7,487	6,242	6,242
Sn von der Anode gelöst: gesamt . . . . g	0,635	0,696	0,577	0,589
Sn von der Anode gelöst: im Elektrolyten . . . . g	0,069	0,042	0,067	0,150
Sn von der Anode gelöst: im Elektrolyten . . . . % des Ganzen	10,92	5,99	11,61	24,96
i = A	0,45	0,40	0,45	0,45

Tabelle 8.
Zusatz: $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$; Kl = 0,17 V; i = 0,4 A.

Nr.		1	2	3	4
Sn-Gehalt der Anode	%	9,16	9,30	9,30	9,16
Zusatz in %		2,5	5,0	10,0	15,0
Zusatz in Millimoll Mg		101	203	406	609
a		4,39	7,07	15,6	28,5
Abnahme der Anode	g	7,482	9,163	8,300	6,915
Zunahme der Kathode	g	7,491	8,973	8,202	6,893
Sn v. d. Anode gelöst: gesamt	g	0,685	0,852	0,772	0,633
Sn v. d. Anode gelöst: im Elektrolyten	g	0,075	0,238	0,153	0,061
Sn v. d. Anode gelöst: im Elektrolyten	% des Ganzen	10,92	27,91	19,79	9,64

Hydroxydschicht bilden. Diese würde einen hohen Potentialsprung hervorrufen und durch Umladung die Zinnsäure aus-flocken und damit ihre Abscheidung an der Kathode verhindern. Zwecks ihrer Ermittelung wurde mit einem Kupferdrahte, der über ein Voltmeter mit der Anode leitend verbunden war, der Elektrolyt und die Kathode abgetastet. Doch konnte bei Gegenwart der Salze kein größerer Potentialsprung nachgewiesen werden als ohne Zusatz. Um Zahlenwerte zu erhalten, wurde das Kathodenpotential nach der Poggendorfschen Kompensationsmethode gegen die mit einem Schnabelansatz versehene Wasserstoffelektrode ($^1/_1$ n H_2SO_4) gemessen. Diese hatte Zimmertemperatur, während der Elektrolyt wie gewöhnlich auf 42° erhitzt worden war.

Kathodenpotential in Volt bei:

	Nr. 1 ohne Zusatz	2 + 5% $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$	3 + 10% $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\,H_2O$
nahe 1 mm Abst.	0,275	0,275	0,292
	0,263	0,261	0,275

Werden die gefundenen Werte unter sich und mit denen verglichen, die bei 1 mm Abstand der Schnabelelektrode von der Kathode erhalten wurden, so macht sich auch hier kein so großer Sprung bemerkbar, wie ihn eine dünne Hydroxydschicht hervorrufen würde.

Da ein dreiwertiges Kation nicht die gewünschte Koagulation herbeiführte, so wurden dieselben Versuche mit einem dreiwertigen Anion angestellt, und zwar wählte ich KH_2PO_4, da Phosphorsäure bekanntlich Zinnsäure zu adsorbieren vermag[31]). Diese ergaben für die Elektrolytlösung mit 30,8 mg Sn in 20 cm³ ein Fällungsoptimum bei 4 Millimolen PO_4, d. h. bei dieser Konzentration erfolgte die schnellste Ausfällung (15 Min.), während die schnellste Trübung bei 16 Millimolen PO_4 eintrat (5 Min.). Hierbei bildeten sich aber erst nach 20 Min. sichtbare Flocken und die Ausfällung war erst nach 30 Min. beendet. Wie die Tabelle 9 zeigt, wird durch 3,97 Milliimol PO_4 nach 1 Stunde alles Zinn gefällt; bei höheren Konzentrationen ist in dieser Zeit die Fällung dagegen unvollständig. Durch den Zusatz wird der Niederschlag beim Absaugen auf dem Filter stärkeartig und rein weiß.

Aus den Werten von a und c läßt sich eine Adsorptionsisotherme aufstellen, die, verglichen mit denen von W. Mecklenburg[33]), einen weiteren Beweis dafür liefert, daß hier die Zinnsäure in der b-Form vorliegt.

Tabelle 9.
20 cm³ Elektrolytlösung enthielten 30,8 mg SnO_2.

a Millimol	3,97	15,86	31,73	126,9
b mg	—	4,5	5,1	5,6
c „	4,5	11,7	35,5	211,6
d „	30,8	26,3	25,7	25,2
e „	3,2	18,5	24,8	29,6

Anmerkung: a = Zusatz PO_4; b = nach 1 Std. nicht gefälltes SnO_2; c = PO_4 im Filtrat; d = gefälltes SnO_2; e = PO_4 von der Zinnsäure adsorbiert.

Nach diesem Befunde wurde erwartet, daß die Zinnsäure schon in unmittelbarer Nähe der Anode ausflocken und der Katholyt zinnfrei bleiben würde. Das war aber nicht der Fall. So trübte sich z. B. bei Versuch 1 Tabelle 10 nach etwa

Tabelle 10.
Zusatz: KH_2PO_4; bei Nr. 5 $Al(H_2PO_4)_3$.

Nr.		1	2	3	4	5
Sn-Gehalt der Anode	%	9,90	9,90	8,82	9,78	9,17
Zusatz in %		0,02	0,1	0,2	0,021	0,25
Zusatz i. Millimol PO_4		1,47	7,35	14,7	1,54	23,56
a		0,06	0,27	0,65	0,06	0,93
Abnahme der Anode	g	7,917	8,183	7,541	7,651	8,173
Zunahme der Kathode	g	7,343	8,091	7,344	7,328	8,086
Sn. v. d. Anode gelöst: gesamt	g	0,784	0,810	0,665	0,748	0,750
Sn. v. d. Anode gelöst: im Elektrolyten	g	0,177	0,045	0,032	0,042	0,082
Sn. v. d. Anode gelöst: im Elektrolyten	% des Ganzen	22,61	5,59	4,79	5,63	10,88
i = A.		0,50	0,45	0,50	0,50	0,45
Klemmspannung		0,19	0,23	0,17	0,17	0,24

1 Stunde die gesamte Lösung und die später auftretenden Flocken wurden durch die Wärmeströmung zum größten Teil am Absitzen gehindert. Das Filtrat einer sofort nach dem Versuche durch ein Papierfilter vom Schlamm abfiltrierten Elektrolytlösung enthielt noch immer Zinnsäure (Tab. 10). Nach 12stündigem Stehen war dagegen alles Zinn ausgeflockt.

Bei den Versuchen 1, 2, 3 und 5 wurde der Zusatz auf einmal, bei Nr. 4 dagegen jede Stunde ein Tropfen einer 20%igen KH_2PO_4-Lösung zugegeben. Wie Nr. 5 zeigt, wird durch $Al(H_2PO_4)_3$ mehr Zinn in Lösung gehalten. Sodann ist noch bemerkenswert, daß hier häufiger Passivitätserscheinungen auftraten, und daß nach einer Zugabe von etwa 40 Millimol PO_4 aufwärts das Kathodenkupfer schwarz und schwammig wurde.

Ein weiteres Mittel, um Kolloide zur Koagulation zu bringen, besitzen wir in der gegenseitigen Ausfällung der Kolloide. Diese Erscheinung ist genauer von W. Biltz[33]) untersucht worden, der feststellte, daß sich entgegengesetzt geladene Kolloide nur dann ausfällen, wenn sie in einem geeigneten Mischungsverhältnis zueinander stehen. Von mir angestellte Versuche mit negativen Kolloiden, wie Gelatine und Gummiarabikum zeitigten keine Ergebnisse. Bei der Scheidung ging im Gegenteil bedeutend mehr Zinn in Lösung.

Tabelle 11.

Nr.		1	2
Sn-Gehalt der Anode	%	9,90	8,33
		Gummiarabicum	Gelatine
Zusatz in	%	0,053	0,053
Abnahme der Anode	g	8 144	8,013
Zunahme der Kathode	g	7,675	7,673
Sn v. d. Anode gelöst: gesamt	g	0,806	0,668
Sn v. d. Anode gelöst: im Elektrolyten	g	0,247	0,228
Sn v. d. Anode gelöst: im Elektrolyten	% d. Ganzen	30,58	34,20
i = A		0,30	0,40
		0,18	0,21

Andere negative Kolloide, wie die Farbstoffe Eosin, Nigrosin und Kongorot, sodann ein Humusauszug flockten nach dem Zusammenbringen mit dem Elektrolyten aus, ohne gleichzeitig nachweisbare Zinnmengen zu fällen. Genau so verhielt sich positives, kolloides Aluminimoxyd. Diese Erscheinungen sind in Anbetracht der Zusammensetzung des Elektrolyten erklärlich.

b) Versuche mit neutralem Elektrolyten. Bei der Untersuchung des Anodenvorganges war festgestellt worden, daß im neutralen Elektrolyten kein Zinn in Lösung geht, wobei allerdings der innere Widerstand des Bades so hoch und das Kathodenkupfer so schlecht ist, das sich eine Scheidung auf diesem Wege nicht lohnen würde. Es lag nun der Gedanke nahe, durch Leitsalze jene Mängel zu beseitigen. Diesen Weg schlägt das Hüttenwerk Niederschöneweide vor in der in der Einleitung erwähnten Patentschrift Nr. 312341 Kl. 40 c, Gruppe 9. Es heißt darin: „Gemäß der Erfindung gelingt es, den Elektrolyten vollkommen klar und frei von Zinnsäure zu halten, und zwar durch Verwendung eines Elektrolyten, der neben $CuSO_4$ bis zu etwa 12% Alkalibisulfat enthält. Hierdurch wird die Zinnsäure in kristallinischer Form direkt auf der Anode abgelagert und sinkt mit den übrigen Teilen der den Anodenschlamm bildenden Verunreinigungen der Anode zu Boden."

Denkt man sich den Anodenvorgang so wie er bei der Gegenwart freier H_2SO_4 beschrieben wurde, nur daß an Stelle der freien Schwefelsäure Alkalibisulfat gesetzt wird, so erhält man:

$$SnO_2 + 2\,KHSO_4 = SnOSO_4 + K_2SO_4 + H_2O,$$

worauf jetzt wieder durch Adsorption das Submikron gebildet würde, durch dessen Dissoziation dann die kolloide Zinnsäure in Lösung geht. Man erhält somit dasselbe Ergebnis wie bei der Gegenwart freier Schwefelsäure, und bei gleicher Leitfähigkeit der Lösung müßten auch etwa dieselben Zinnmengen gelöst werden. Obwohl die Vorgänge in Wirklichkeit viel verwickelter liegen werden, so scheint doch obige Auffassung den Hauptvorgang richtig wiederzugeben, denn die angestellten Versuche bestätigten jene Überlegungen vollkommen (Tab. 12). Dies besagt aber nichts anderes, als daß bei einer Scheidung unter den Bedingungen des Patentes doch Zinnsäure in Lösung geht, und daß, wenn ich den inneren Widerstand (also die Wirtschaftlichkeit) in Betracht ziehe, das Ergebnis das gleiche ist, ob ich 12% Alkalibisulfat oder 5% freie Schwefelsäure zusetze.

Tabelle 12.

Elektrolyt: neutral; Zusatz: $KHSO_4$.

Nr.		1	2	3	4
Sn-Gehalt der Anode	%	8,33	9,78	7,89	8,82
Zusatz in %		1,0	2,5	5,0	10,0
Zusatz im Millimol K		73	184	367	734
a		2,92	6,18	17,6	31,7
Abnahme der Anode	g	8,939	9,041	7,840	7,797
Zunahme der Kathode	g	8,418	8,436	7,472	7,751
Sn von der Anode gelöst: gesamt	g	0,745	0,884	0,619	0,688
Sn von der Anode gelöst: im Elektrolyten	g	0,012	0,073	0,059	0,078
Sn von der Anode gelöst: im Elektrolyten	% des Ganzen	1,64	8,2	9,59	11,28
i = A		0,35	0,35	0,45	0,45
Klemmspannung		0,55	0,44	0,36	0,18

Ähnlich müssen sich andere sauere Sulfate verhalten; es wurde daher von weiteren Versuchen abgesehen. Dagegen bieten Zusätze von neutralem Mg- oder Al-Sulfat insofern etwas Neues, als hierbei Zinnsäure gelöst wird und zwar wiederum unter Auftreten einer unregelmäßigen Reihe (Tab. 13 und 14). Außerdem wird vom Schlamm immer etwas Zusatz (K, Mg, Al) zurückgehalten, der auch durch Waschen mit heißem Wasser nicht zu entfernen ist. (Tab. 15.)

Tabelle 13.

Elektrolyt: neutral. Zusatz: $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$.

Nr.	1	2	3	4
Sn-Gehalt der Anode . . . %	7,54	7,89	7,54	9,90
Zusatz in %	2,5	5,0	10,0	18,0
Zusatz in Millimol Mg	101	203	406	731
a	4,47	9,67	19,7	34,2
Abnahme der Anode . . . g	8,935	7,898	8,111	6,404
Zunahme der Kathode . . . g	8,405	7,482	7,748	6,785
Sn von der Anode gelöst gesamt . . . g	0,674	0,623	0,612	0,634
Sn von der Anode gelöst im Elektrolyten . . . g	0,005	0,023	0,011	0,014
Sn von der Anode gelöst im Elektrolyten . . . % des Ganzen	0,80	3,63	1,80	2,17
i = A	0,35	0,45	0,45	0,50
Klemmspannung	0,58	0,55	0,54	0,50

Tabelle 14.

Elektrolyt: neutral. Zusatz: $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\,H_2O$.

Nr.	1	2	3	4	5
Sn-Gehalt der Anode . . . %	8,33	7,89	7,89	8,82	8,82
Zusatz in . . . %	1,0	2,5	5,0	10,0	15,0
Zusatz in Millimol Al	30	75	150	300	450
a	1,47	3,47	6,90	11,94	20,72
Abnahme der Anode . . . g	7,262	8,120	8,176	8,453	7,308
Zunahme der Kathode . . . g	6,770	7,728	7,770	8,092	6,820
Sn von der Anode gelöst gesamt . . . g	0,605	0,641	0,645	0,746	0,645
Sn von der Anode gelöst im Elektrolyten . . . g	0,003	0,017	0,016	0,009	0,019
Sn von der Anode gelöst im Elektrolyten . . . % des Ganzen	0,52	2,70	2,45	1,24	2,93
i = A	0,35	0,45	0,45	0,50	0,50
Klemmspannung	0,60	0,55	0,50	0,52	0,48

Tabelle 15.

Geglühter Schlamm des	Versuch 2, Tabelle 12	Versuch 1, Tabelle 13	Versuch 1, Tabelle 14
Einwage . . . g	0,9240	0,8568	0,6005
SnO_2 . . . g	0,5594	0,4562	0,3356
SnO_2 . . . %	60,54	53,25	55,89
Cu . . . g	0,2806	0,3145	0,2035
Cu . . . %	30,37	36,71	33,90
	K = g 0,0044; % 0,48	Mg = g 0,0021; % 0,24	Al = g 0,0027; % 0,44

Während jene Ergebnisse zum größten Teile aus den bisherigen Erörterungen zu folgern waren, war dagegen die Wirkung des Kaliumbiphosphats von vornherein nicht abzusehen. Die angestellten Versuche zeigten aber, daß auch dieser Zusatz für die Scheidung auch im neutralen Elektrolyten nicht in Betracht kommt. Zwar blieb der Elektrolyt zinnfrei, doch trat z. B. bei einem Zusatze von 14,7 Millimolen PO_4 ($a = 0{,}777$) und einem Zinngehalte der Legierung von 8,33% schon nach zwe Stunden Passivität ein und das Kathodenkupier war schwarz und schwammig.

Alle Versuche, durch Zusätze eine so schnelle Koagulation herbeizuführen, daß bei der Scheidung unter den Bedingungen der Kupferraffination praktisch kein Zinn in Lösung geht, sind somit gescheitert. Ebenso lieferten die Versuche mit neutralem Elektrolyten keine brauchbaren Ergebnisse. Dagegen sind unsere Kenntnisse über die Ladung der Zinnsäure erweitert worden. Theoretisch war gefolgert, daß die Zinnsäure positiv geladen sei. Das bestätigte die Adsorption der Phosphorsäure und die Schutzwirkung durch die Al-Salze. Demgegenüber stand die gefundene Anreicherung des Anolyten an Zinn während der Kataphorese. Es läge nun die Vermutung nahe, daß diese Anreicherung durch Fehler in der Versuchsanordnung bedingt sei. Doch glaube ich, daß selbst bei Beachtung der Verdunstung, der Diffusionsströme und der durch die Entwicklung von Wasserstoff bedingten Fehler das gefundene Ergebnis dem Sinne nach nicht geändert würde. Vielleicht findet (s. d. Erscheinungen bei der Anordnung nach Burton Seite 331) eine Umladung an der Kathode statt.

Doch würde eine weitere Behandlung dieser Frage, so lohnend sie auch ist, mich hier zu weit vom Thema entfernen; sie muß daher offengelassen werden.

c) Durch Veränderung der Versuchsanordnung. Welche Möglichkeiten bieten sich jetzt noch, um zu dem Ziele, einem möglichst reinen Kathodenkupfer, zu gelangen? Man könnte den Elektrolyten so schnell durch die Bäder führen, daß er nur wenig Zinn aufnimmt, dann in großen Behältern die Zinnsäure durch wenig Phosphorsäure fällen und die durch Filterpressen vom Zinn befreite Lösung wieder in den Betrieb zurückführen. Wenn auch durch die Phosphorsäure der Niederschlag balliger und leichter filtrierbar wird, so ist das ganze Verfahren doch zu umständlich und teuer, als daß es für die fabrikmäßige Scheidung der Bronze in Betracht kommen könnte.

Eine zweite Möglichkeit bestände in einer Trennung des Anoden- und Kathodenraumes durch ein Diaphragma. Wie bei den Versuchen der Tabelle 1 schon gesehen wurde, bleibt der Katholyt und damit der Niederschlag bei Verwendung eines Tondiaphragmas zinnfrei. Bei anderen Versuchen, wie sie Tabelle 16 wiedergibt und wo bei Nr. 1 eine Tonzelle, bei Nr. 2 ein Pergamentschlauch das Diaphragma bildeten, konnte ebenfalls im Katholyten kein Zinn nachgewiesen werden. Doch machte sich immer die Elektroosmose dadurch unliebsam bemerkbar, daß der Katholyt mit der Dauer der Elektrolyse stieg und der Anolyt abnahm. Hierdurch werden im Betriebe Schwierigkeiten entstehen, die vereint mit der größeren Apparatur die Wirtschaftlickeit in Frage stellen.

Sodann käme noch eine Erhöhung der Temperatur in Betracht, die tatsächlich zum Ziele führt.

Tabelle 16.
Kl = 0,17 V.

Nr.	1	2
Sn-Gehalt der Anode . . . . %	9,30	8,34
Abnahme der Anode . . . . . g	35,315	8,468
Zunahme der Kathode . . . . g	35,700	8,383
Sn von der Anode gelöst; gesamt	3,284	0,706
Der Katholyt war praktisch zinnfrei		
i = A	0,40	0,35

d) Durch Temperaturerhöhung. Da die Zinnsäure im Elektrolyten beim Erwärmen ausflockt, so erhitzte ich ihn zwecks Bestimmung des Koagulationspunktes auf 45°. Dann wurde die Temperatur langsam gesteigert, und zwar um je 5° in 30 Minuten und beobachtet, wann die ersten Flocken sichtbar wurden. Bei einem Elektrolyten ohne Zusatz koagulierte die Zinnsäure bei 60 bis 65°, durch $KHSO_4$- oder $MgSO_4$-Zusatz trat keine Änderung ein, während Aluminiumsulfat den Koagulationspunkt auf 65 bis 70° verschob. Es wurde also auch hier eine Schutzwirkung beobachtet.

Die Versuche mit Salzen der Phosphorsäure scheiterten an der zu geringen Geschwindigkeit der Koagulation. Hier aber ist man in der Lage, diese Geschwindigkeit durch Veränderung der Temperatur zu regeln. Nach obigen Versuchen ist unter 60° kein Abweichen von den Ergebnissen unter „normalen" Bedingungen zu erwarten. Das trifft auch für einen Elektrolyten mit 5% freier Schwefelsäure zu (Tab. 17, Nr. 1). Fehlt diese dagegen, so werden nach einem Zusatze von Kalium-, Magnesium- und Alumiumsulfat niedrigere Zinnwerte als bei 42° (Tab. 13, 14 u. 15) im Elektrolyten gefunden.

Tabelle 17.
t = 55 — 60°. i = 0,50 A. Elektrolyt bei Nr. 2, 3 und 4 neutral.

Nr.		1	2	3	4
Sn-Gehalt der Anode	%	8,82	8,34	9,78	7,54
Zusatz in %		+5%	10,0	5,0	5,0
Zusatz in Millimol		freie H_2SO_4	$KHSO_4$ 734	$MgSO_4$ 203	$Al_2(SO_4)_3$ 150
a		—	32,52	7,58	7,04
Abnahme der Anode	g	8,051	8,036	8,127	8,390
Zunahme der Kathode	g	7,996	7,985	7,990	7,994
Sn v. d. Anode gelöst gesamt	g	0,710	0,670	0,795	0,633
Sn v. d. Anode gelöst im Elektrolyten	g	0,073	0,026	0,007	0,010
Sn v. d. Anode gelöst im Elektrolyten	% des Ganzen	10,2	3,92	0,98	1,52
Klemmspannung		0,17	0,20	0,52	0,47

Anders bei 60 bis 65°. Hier geht bei „normalem" Elektrolyten bedeutend weniger Zinn als vorher in Lösung (Tab. 18, Nr. 1). Auffallend hoch sind die Werte bei Zusatz von Phosphorsäure. Bei Nr. 5 wurde ein Tropfen, bei Nr. 6 wurden drei Tropfen einer 10%igen KH_2PO_4-Lösung alle zwei Stunden zugegeben. Der Elektrolyt war trübe und von schleimigem Aussehen. Während bei 42° die durch PO_4 gefällte Zinnsäure sich sehr gut filtrieren ließ, wurde hier das Filter schnell verschmiert und unbrauchbar.

Wird die Temp. weiter gesteigert, so geht zuerst bei $MgSO_4$-Zusatz (Tab. 19, Nr. 3) kein Zinn nachweisbar mehr in Lösung. Das Kathodenkupfer wird aber bei neutralem Elektrolyten grobkörnig und pulvrig; bei freier Schwefelsäure bleibt es dagegen dicht und feinkörnig. Wird endlich die Scheidung bei 75 bis 80° durchgeführt so geht fast alles Zinn in den Anodenschlamm. (Tab. 20.)

Tabelle 18.

t = 60 — 65°. a) i = 0,45 A.;
Elektrolyt bei Nr. 2 und 3 neutral.

Nr.			1	2	3
Sn-Gehalt der Anode		%	9,78	7,54	8,82
Zusatz	in %		+ 5%	5,0	5,0
	in Millimol		freie H_2SO_4	$KHSO_4$ 367	$MgSO_4$ 203
a			—	16,83	7,95
Abnahme der Anode		g	8,367	8,584	8,594
Zunahme der Kathode		g	8,193	8,203	abgef.
Sn v. d. Anode gelöst	gesamt	g	0,818	0,647	0,758
	im Elektrolyten	g	0,015	0,024	0,004
		% des Ganzen	1,81	3,68	0,52
Klemmspannung			0,17	0,33	0,49

b) Elektrolyt bei Nr. 4 neutral.

Nr.			1	2	3
Sn-Gehalt der Anode		%	8,34	9,17	9,90
Zusatz	in %		5,0	0,007	0,024
	in Millimol		$Al_2(SO_4)_3$ 150	KH_2PO_4 0,52	1,7
a			6,22	0,023	0,068
Abnahme der Anode		g	8,589	7,360	7,609
Zunahme der Kathode		g	8,222	7,171	7,173
Sn v. d. Anode gelöst	gesamt	g	0,716	0,675	0,753
	im Elektrolyten	g	0,006	0,077	0,088
		% des Ganzen	0,80	11,38	11,66
Klemmspannung			0,47	0,17	0,17
i = A			0,45	0,40	0,40

Tabelle 19.

t = 65 bis 70°. i = 0,45 A. Elektrolyt bei Nr. 2, 3 und 4 neutral.

Nr.			1	2	3	3
Sn-Gehalt der Anode		%	8,82	8,34	9,78	7,54
Zusatz	in %		+ 5%	2,5	5	5
	in Millimol		freie H_2SO_4	$KHSO_4$ 184	$MgSO_4$ 203	$Al_2(SO_4)_3$ 150
a				7,92	7,74	7,36
Abnahme der Anode		g	7,867	8,270	7,962	8,030
Zunahme der Kathode		g	7,805	7,817	abgefallen	
Sn v. d. Anode gelöst	gesamt	g	0,694	0,689	0,779	0,605
	im Elektrolyten	g	0,004	0,006		0,002
		% des Ganzen	0,51	0,91	0	0,33
Klemmspannung			0,16	0,34	0,31	0,47

Tabelle 20.

t = 75 — 80°.
Elektrolyt: 15% $Cu\,SO_4 \cdot 5\,H_2O$ + 5% freie H_2SO_4.
i = 0,40 A.; Kl = 0,15 V.

Nr.			1	2
Sn-Gehalt der Anode		%	9,78	8,34
Abnahme der Anode		g	8,920	8,937
Zunahme der Kathode		g	8,798	8,740
Sn v. d. Anode gelöst	gesamt	g	0,873	0,745
	im Elektrolyten	g	0,002	praktisch
		% des Ganzen	0,23	zinnfrei.

Somit wäre ich am Ziele meiner Aufgabe angelangt, denn da der Elektrolyt praktisch zinnfrei bleibt, so wird auch das Kathodenkupfer rein sein müssen, auch bei längerer Elektrolysendauer. Allerdings ist mit einer starken Zunahme an freier Säure zu rechnen und daher sollen noch einige Dauerversuche mitgeteilt werden.

Dauerversuche.

Die Versuchsanordnung war ähnlich der der Kupferraffination (Fig. 2).

Zwischen zwei quadratischen Bronzeanoden (*A*) von etwa je 36 cm² Oberfläche befand sich die 34 cm² große Kathode (*K*), auf die jetzt die Stromdichte = 150 A/m² bezogen wurde. Als Zelle diente ein rechteckiger Bleitrog (*E*) von 6 cm Breite, 8 cm Länge und 11 cm Höhe. Die mit Schnabelansatz versehenen Anoden und Kathoden waren durch Gummihülsen (*G*) von der Zelle isoiert. Die Ergänzung der Kupferionen geschah durch einen schwalbenschwanzförmigen Verteiler (*V*), der, aus verbleitem Kupferblech bestehend und bis

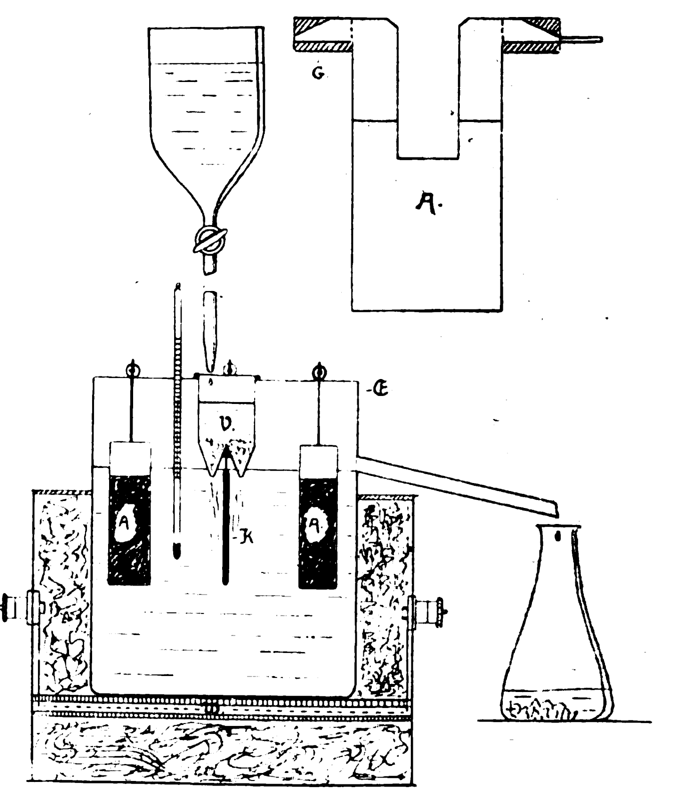


Fig. 2.



etwa zur Hälfte mit Glaswolle gefüllt, die konzentrierte Vitriollösung gleichmäßig auf beide Seiten der Kathode verteilte. An einer Anodenseite floß die an Kupfer ärmere Lösung ab und wurde in einem Erlenmeyer wieder mit Vitriol gesättigt. Die Menge der angewandten Elektrolytlösung betrug stets 600 cm^3. Erwärmt wurde von unten mittels eines Widerstandsofens (*W*).

Die Tabelle 21 gibt vier Versuche wieder, mit einer Versuchsdauer von fast einer Woche. Wird die Scheidung unter den Bedingungen der Kupferraffination vorgenommen, so enthält das Kathodenkupfer etwa 0,19% Sn (Nr. 1), nach den Bestimmungen des Patentes ist noch 0,09% Sn (Nr. 2) vorhanden, während bei einer Scheidung bei 70 bis 75° (Nri 3 und 4) kein Zinn nachgewiesen werden konnte. Ebenso blieb hier der Elektrolyt praktisch zinnfrei (Nr. 4) [34].

Durch die Zunahme der freien Schwefelsäure kristallisiert sehr leicht Kupfersulfat am Rande der Zelle und auf den Elektroden aus. Besonders stark machte sich diese Störung bei den Versuchen 1 und 2 bemerkbar, während sie bei den Versuchen mit höherer Temperatur infolge Bildung einer dünnen, wasserärmeren Kupfersulfatschicht fast ganz ausblieb.

Bei den ersten beiden Versuchen bildeten sich am unteren Rande der Kathode große Auswüchse, die abgebrochen werden mußten, da sie sonst die Anode berührt hätten. Das Kathodenkupfer war hell und feinkörnig, doch zeigte der Bruch Verunreinigungen von Anodenschlamm, der, da er auf der Anode sehr locker saß, beim Hinabfallen sich teilweise auf der Kathode angelagert hatte. Dagegen zeigte der Niederschlag der Versuche bei 70 bis 75° weder Nadeln, noch ausgesprochene Knospen; er war ebenfalls hell, feinkörnig und elastisch. Ferner haftete der Anodenschlamm hier im porösen Zustande fest auf der Anode, so daß am Boden des Gefäßes sich kein Schlamm angesammelt hatte. Damit blieb auch der Kathodenniederschlag frei von Schlammteilchen.

Die von der Kupferraffination her bekannten Ausfressungen der Kathode an der Berührungsstelle Luft-Elektrolyt machten sich auch hier bemerkbar. Sie waren besonders stark bei den Versuchen Nr. 3 und 4, worauf demnach bei der Scheidung unter diesen Bedingungen besondere Rücksicht zu nehmen ist.

Tabelle 21.

Elektrolyt: bei Nr. 1, 3 und 4: 15% $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ + 5% freie H_2SO_4;
bei Nr. 2 neutral, mit 5% $KHSO_4$-Zusatz (= 367 Millimol K; a = 1,11)

Nr.			1	2	3	4
Sn-Gehalt der Anode %	I		9,73	11,25	9,73	11,25
	II		10,10	11,55	10,10	11,55
Temperatur			42—45°	42—45°	70—75°	70—75°
Abnahme der Anode	einzeln I		59,49	39,23	52,73	49,30
	einzeln II		53,96	48,65	42,75	46,75
	gesamt	g	113,45	87,88	95,48	96,05
Zunahme der Kathode	gef.	g	111,673	81,851	89,263	90,327
„ „ „	berech.	g	115,18	84,59	93,01	93,01
Sn v. d. Anode gelöst	einzeln I	g	5,450	4,414	5,131	5,546
	einzeln II	g	5,788	5,619	4,318	5,400
	gesamt	g	11,238	10,033	9,449	10,946
	im Elektrolyten	g	0,940	0,340	0,016	
	im Elektrolyten	% des Ganzen	8,556	3,39	0,17	0
*) Kathodische Stromausbeute		%	96,95	96,76	95,97	97,11
Dauer der Scheidung			161h48′	142h41′	153h48′	153h48′
Sn im Kathodenkupfer		%	0,19	0,09	praktisch	zinnfrei
Klemmspannung			0,17	0,27	0,14	0,14
i = A			0,60	0,50	0,51	0,51

*) Die angegebenen Werte der Stromausbeute sind aus der Stromstärke und Zeit berechnet worden. Sie sind daher ungenau.

Nach allem sind die Vorteile der Scheidung bei 70 bis 75° unverkennbar. Sie bestehen in einem praktisch zinnfreien Elektrolyten und Kathodenkupfer, einer geringen Verunreinigung der Zellen, niedrigen Badspannung und im besseren Haften des Anodenschlamms, ohne daß indessen die Anode dadurch größere Neigung zur Passivität zeigt. Die bei einer Temperatur von 75° bei der Kupferraffination auftretenden Mängel, die darin bestehen, daß die Mehrabnahme der Anode zur Zunahme der Kathode bei dieser Temperatur bedeutend größer und daß das Kathodenkupfer rissiger und grobkörniger wird, kommen hier kaum in Betracht. Eine Mehrabnahme der Anode ist im Gegenteil sehr erwünscht, während das Kathodenkupfer durch Spuren von Zinn, die sich immer im Elektrolyten befinden werden, nach den Erörterungen auf Seite 333 auch bei höheren Temperaturen glatt und feinkörnig wird. Da der Elektrolyt und die Apparatur sich eng an die Kupferraffination anlehnen, die Temperatur aber nicht beträchtlich höher ist und das Verfahren sich auch für die fabrikmäßige Scheidung eignet, ist damit eine Lösung im Sinne unserer Aufgabe gefunden.

Zum Schluß noch einige Bemerkungen über die fabrikmäßige Scheidung der Bronze auf dem soeben beschriebenen Wege.

Die technische Scheidung der Bronze.

Die Scheidung der Bronze nach dem von mir angegebenen Verfahren wird sich von der Raffination des Kupfers nur in einem Punkte wesentlich unterscheiden: dem der höheren Temperatur. Da sie aber 75^0 beträgt und somit nur um etwa 33^0 höher ist, kann die übliche Apparatur beibehalten werden, höchstens, daß zur Vermeidung größerer Wärmeverluste eine bessere Isolierung der einzelnen Zellen angebracht ist.

Der Elektrolyt ist der bei der Kupferraffination übliche. Enthalten die Bronzen außer Kupfer und Zinn noch andere Metalle, wie etwa Zink, Blei, Eisen usw., so werden diese zum Teil in Lösung gehen und sich mit der Zeit im Elektrolyten anreichern. Es muß daher — wie bei der Kupferraffination — für ihre Beseitigung gesorgt werden. Dies geschieht durch Eindampfen eines Teiles des Elektrolyten, Auskristallisierenlassen des Kupfersulfates und Verwerfen der die Verunreinigungen enthaltenden Mutterlauge.

Es war gezeigt worden, daß sich bei der Scheidung der Bronze diese als Ganzes löst. Und zwar vermag z. B. von einer Bronze mit $10^0/_0$ Sn ein F-Strom etwa 30 g Bronze zu lösen, während dieselbe Menge in Form von Kupfer an der Kathode niedergeschlagen wird. Dadurch tritt eine Verarmung von 3 g Cu im Elektrolyten ein, während 3 g Sn sich im Anodenschlamm befinden. Dieser Schlamm enthält aber noch met. Kupfer, das auf mechanischem Wege von der Anode abgelöst worden ist. Während bei $t = 42^0$ der Schlamm $32^0/_0$ Cu im Mittel enthielt, sank bei $t = 75^0$ der Kupfergehalt auf die Hälfte, $16^0/_0$. Die Mehrabnahme der Anode zur Kathode blieb aber etwa gleich. Es sind somit $16^0/_0$ Cu wieder gelöst worden, oder in unserem Beispiele = 0,55 g Cu. Die Verarmung des Elektrolyden an Kupfer beträgt also nur 2,45 g Cu. Außerdem wird ständig (nach Seite 332) durch die freie Schwefelsäure etwas Kupfer von der Anode gelöst. Doch wird dieser Zuwachs etwa gleich dem Verluste durch auskristallisierendes Kupfersulfat sein. Der Kupferverlust des Elektrolyten beträgt also für 1 F-Strom etwa 2,45 g Cu und die freie Schwefelsäure muß (nach Seite 333) in einer dieser Kupfermenge äquivalenten Menge steigen, vorausgesetzt, daß die Verunreinigungen kein Sulfat binden. Das wird aber z. B. bei Fe und Pb der Fall sein. Ebenso werden im Betriebe Verluste an freier Schwefelsäure entstehen, doch werden diese beiden Faktoren nicht ausreichen, um eine Vermehrung der freien Säure zu verhindern. Es muß also darauf geachtet werden, daß ihre Konzentration nicht zu hoch wird, was bei der Reinigung des Elektrolyten geregelt werden kann. Gleichzeitig muß für eine Ergänzung der Kupferionen gesorgt werden. Dies kann zum Teil durch die Zurückgewinnung des Kupfers im Schlamm geschehen und zwar — vielleicht nach vorhergehender Röstung — durch Behandlung des Schlammes mit dem Elektrolyten, dessen freie Schwefelsäure sich auf etwa $^2/_1$ n angereichert hat, unter Durchblasen von Luft bei etwa 75^0. Die Tabelle 22 gibt einige Versuche wieder, wobei der Schlamm bei der angegebenen Temperatur unter Zusatz von etwa der 50fachen Gewichtsmenge $^1/_1$ n bzw. $^2/_1$ n H_2SO_4 mit Luft behandelt wurde.

Tabelle 22.

Nr.	1	2	3
Konzentration der H_2SO_4 . . .	$^1/_1$ n	$^1/_1$ n	$^2/_1$ n
Temperatur etwa	20^0	75^0	75^0
Luft durchgeblasen	3 Tage	24 Std.	24 Std.
Cu des Schlammes gelöst . .	56,49	79,52	85,04

Die Weiterverarbeitung des nun kupferarmen Schlammes wird nach dem Einschmelzen am zweckmäßigsten auf elektrolytischem Wege nach dem Verfahren von B. Neumann[35]) in Schwefelnatriumlösung erfolgen.

Durch die Zurückgewinnung des Kupfers im Schlamm wird natürlich die Verarmung der Kupferionen bei weitem nicht gedeckt. Es muß also für ihre Ergänzung gesorgt werden. Diese kann entweder durch Kupfersulfat oder durch Zusatz von Kupferoxyden bei der Behandlung des Schlammes geschehen. Zusammengefaßt würde dann der Prozeß folgendermaßen vor sich gehen: Ein Teil des ständig durch die Zellen kreisenden Elektrolyten wird mit dem Schlamm und Kupferoxyden vereinigt, längere Zeit bei höherer Temperatur mit Luft behandelt, dann zur Kristallisation eingedampft, die Mutterlauge verworfen und das Kupfersulfat mit Wasser aufgenommen und als gesättigte Lösung in den Betrieb zurückgeführt.

Auf diese Art wäre die fabrikmäßige Scheidung der Bronzen nach den Untersuchungen auf S. 332 bis zu einem Zinngehalte von $20^0/_0$ möglich, ohne daß Störungen durch Passivität zu befürchten wären.

Zusammenfassung und Schluß.

Werfen wir nun einen Rückblick auf das Ergebnis der vorstehenden Arbeit, so wurden zunächst die Vorgänge bei der elektrolytischen Scheidung der Bronze unter den bei der Kupferraffination üblichen Bedingungen untersucht und festgestellt, daß durch Bewegen der Anode und bei höherer Konzentration der freien Schwefelsäure mehr Zinn in den Elektrolyten geht als unter den üblichen Bedingungen. Sodann wurde durch Untersuchung im Ultramikroskop, Dialyse, Bestimmung des Wanderungsinns und durch die ungefähre Ermittelung der Größenordnung der Teilchen der kolloide Charakter der Zinnsäure im Elektrolyten

dargelegt. Die Frage nach der Ladung der Zinnsäureteilchen blieb noch offen; dagegen konnte nachgewiesen werden, daß das Zinn vierwertig in Lösung geht und daß die Zinnsäure sowohl im Schlamm als auch im Elektrolyten sich der b-Zinnsäure nähert. Auf Grund dieser Untersuchungen wurde eine Beschreibung der Vorgänge an der Anode und Kathode versucht.

Im zweiten Teil der Arbeit beschäftigte ich mich mit dem Problem, den Elektrolyten und damit den Kathodenniederschlag zinnfrei zu erhalten. Bei Zusatz von Al- bzw. Mg-Sulfat trat nicht die gewünschte Fällung, sondern im Gegenteil eine Art Schutzwirkung ein, d. h. es ging mehr Zinn in Lösung. Durch ein Salz der Phosphorsäure konnte zwar die Zinnsäure vollständig gefällt werden, doch verlief die Fällung so langsam, daß bei der Scheidung nicht unerhebliche Mengen Zinnsäure im Elektrolyten verblieben. Dagegen ließ sich die durch Phosphorsäure gefällte Zinnsäure besser filtrieren als die durch Hydrolyse gefällte. Versuche, die kolloide Zinnsäure durch entgegengesetzt geladene Kolloide auszufällen, führten zu keinem Ergebnis. Ebenso konnte in neutralem Elektrolyten bei Gegenwart von Leitsalzen dieser nicht zinnfrei erhalten werden, womit gleichzeitig sich die Angaben des D.R.P. 312941, Kl. 40c, Gr. 9 nicht bestätigten.

Nachdem festgestellt worden war, daß der Kathodenraum bei Anwendung eines Ton- oder Pergamentdiaphragmas frei von Zinn bleibt, gleichzeitig aber auch die Unwirtschaftlichkeit dieses Verfahrens erkannt, wurden Versuche bei höheren Temperaturen gemacht, die zum Ziele führten. Und zwar ergaben sie, daß kein Zinn in Lösung geht bei einer Temperatur von 75°, unter Anwendung eines Elektrolyten mit 15% $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ und 5% freier H_2SO_4. Einige Scheidungen von längerer Dauer ergaben die technische Brauchbarkeit dieses Verfahrens, dessen Grundzüge dargelegt wurden, neben einem Vorschlage zur Weiterverarbeitung des Schlammes im Betriebe.

Das neue Verfahren gestattet die Scheidung von Bronzen bis 20% Zinn, bei einer Stromdichte von 150 A/m² Anodenfläche. Bei höherem Zinngehalte tritt dagegen sehr leicht Passivität ein, die große Störungen verursachen kann. Es wurde von mir versucht, diese durch Überlagerung von Wechselstrom zu beheben; doch führten die angestellten Versuche zu keinem brauchbaren Ergebnis. Ich beabsichtige aber, in späteren Arbeiten wieder hierauf zurückzukommen.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Max Bodenstein, auf dessen Anregung vorliegende Arbeit entstand, spreche ich für die liebenswürdige Unterstützung und das große Wohlwollen, welches ich stets bei ihm fand, meinen herzlichsten Dank aus.

Hannover, Elektrochemisches Institut der Technischen Hochschule.

(Eingelaufen: 28. Juni 1922.)

1) D.R.P. 312941, Kl. 40c, Gr. 8. — 2) U. a. Borchers, Elektrometallurgie, 3. Aufl., S. 193. F. Foerster, Elektrochemie wäßriger Lösungen. 3. Aufl., S. 516. — 3) Ebenda S. 181. — 4) P. Goerens, Einführung in die Metallographie, 2. Aufl., S. 89 (1915). — 5) G. Tammann, Lehrbuch der Metallographie. 2. Aufl., S. 263. — 6) F. Foerster, ebenda S. 402. — 7) N. Puschin, Z.a.Ch. 56, 17 (1907). — 8) F. Foerster, ebenda S. 403. — 9) In der Abb. ist ein Pt-Drahtnetz abgebildet, das bei einigen Vorversuchen zur Anwendung gelangte. — 10) Borchers, ebenda S. 241. — 11) Busse, Z.a.Ch. 17, 64 (1898). — 12) De Haenschen Membranfilter (nach Zsigmondy und Bachmann). — 13) U. a. R. Zsigmondy, Kolloidchemie, 3. Aufl, S. 240. — 14) F. Heinz, Dissertation: Über kolloide Zinnsäuren wechselnden Alkaligehaltes, Göttingen 1914, S. 16. — 15) W. Mecklenburg, Z.a.Ch. 74, 207/80 (1912). — 16) Z.Koll. 18, 223 (1916); Fr. 58, 250 (1919). — 17) R. Franz, Inaug.-Dissertation, Göttingen, S. 39 (1914). — 18) Herr Prof. Biltz gestattete mir freundlicherweise die Benutzung seines Ultramikroskopes und unterstützte mich auch bei der Untersuchung weitgehend, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen möchte. — 19) Burton, Philos. (6) 11, 440 (1906). — 20) F. Heinz, ebenda S. 31. — 21) Zsigmondy, ebenda S. 128. — 22) Ebenda S. 123. — 23) Borchers, ebenda S. 196. — 24) Zitiert nach Borchers, ebenda S. 199. — 25) Nach Foerster und Seidel, Z.El.CH. 5, 508 (1899). — 26) F. Foerster, ebenda S. 384. — 27) Ebenda S. 386. — 28) Ebenda S. 385. — 29) Ebenda S. 393. — 30) Ph.Ch. 37, 385 (1906). — 31) U. a. Zsigmondy, ebenda S. 243. — 32) W. Mecklenburg, Z.a.Ch. 74, 207/80 (1912). — 33) W. Biltz, Ber. 37, 1095/1116 (1904). — 34) Daß bei Nr. 3 im Gegensatz zu Nr. 4 im Elektrolyten Sn vorhanden war, liegt wohl daran, daß die Temperatur einige Zeit auf Zimmertemperatur sank, da der Widerstandsofen durchbrannte. — 35) Z.El.CH. 27, 263 (1921).

DER ISOELEKTRISCHE PUNKT DES PFLANZLICHEN ALBUMINS „LEUCOSIN“.

(Mitteilung aus dem Universitätslaboratorium für angewandte Chemie und der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie in München.)

Von *Heinrich Lüers* und *Max Landauer*.

Allgemeiner Teil.

Neben den Fortschritten der organischen Chemie sind es nicht minder auch die der physikalischen Chemie gewesen, welche die Wege zu einem besseren Verständnis der Zustandsänderungen der Proteine bzw. ihrer Sole öffneten. Die Fülle an wertvollem Tatsachenmaterial, welches seit Beginn unseres Jahrhunderts auf diesem Gebiete zutage gefördert wurde, ist außerordentlich reich und ist in stetem Zunehmen begriffen. Die Richtungen der physikalischen Chemie, die jeweils ihr besonderes Interesse den Proteinen zuwandten, wechselten in den einzelnen Zeitabschnitten. In der letzten Zeit scheint die physikalische Chemie der Proteine ganz im Zeichen der Elektrochemie zu stehen (Wo. Pauli[1]), während in unsern Tagen



wieder die reine Kolloidchemie mehr und mehr zu ihrem Rechte kommt (A. Fodor[2]). Auch fehlt es nicht an Versuchen, die mannigfachen physikalischen Eigenschaften der Proteine, wie Quellung, osmotischen Druck, Viscosität einem, ihnen gemeinsam zugrunde liegenden Phänomen zuzuschreiben (Jacques Loeb[3]): Donnansches Gleichgewicht).

Wenn durch die verschiedenen Richtungen der physikalisch-chemischen Forschung naturgemäß eine Vielheit von Auffassungen der einzelnen Geschehnisse in Proteinsolen die Folge sein mußte, so stimmen sie doch alle in der Anerkennung der Tatsche überein, daß viele Eigenschaften der Proteine in einem charakteristischen Zustand, dem isoelektrischen Punkt, eine besondere Entwicklung erfahren. Über die theoretischen Grundlagen und die Ursachen für das Zustandekommen eines isoelektrischen Punktes bei den Proteinen herrscht allerdings noch keine völlig übereinstimmende Ansicht.

Durch die Forschungen von Bredig[4]) Spiro und Pemsel[5]), Hardy[6]), Bugarszky und Liebermann[7]), Sjöquist[8]), Robertson[9], Wo. Pauli[10]) war die amphotere Natur der Proteine sichergestellt. Auf den Forschungsergebnissen der genannten Autoren baute L. Michaelis[11]) weiter, indem er auch für das Eiweißsol die Gesetze der elektrolytischen Dissoziation und der Massenwirkung zur Anwendung brachte, wie dies neben Bredig[4]), auch Walker[12]) und Lunden[13]) bereits für die echt gelösten Ampholyte getan hatten. Darnach treten amphotere Elektrolyte in stark alkalischem Medium ausschließlich als Anionen, in stark saurem als Kationen auf. Dazwischen existiert eine Wasserstoffionenkonzentration, bei welcher die Konzentration der Kationen gleich der der Anionen und ihre Summe bei gegebener Ampholytkonzentration ein Minimum ist. Diese charakteristische Reaktion nannte Michaelis den isoelektrischen Punkt, eine Bezeichnung, welche vorher allerdings in etwas anderem Sinne bereits W. B. Hardy[14]) geprägt hatte.

Den bisherigen Erörterungen liegt die Annahme zugrunde, die Eiweißsole seien „echte" Lösungen, deren kolloider Charakter nur durch die Größe der Moleküle bedingt sei, somit dürften die für molekulare Lösungen gültigen Gesetze auch für die Proteinlösungen zur Anwendung gebracht werden.

Faßt man aber die Proteinsole als Verteilungen ungelöster Teilchen von größerer als molekularer Dimension auf, so kann man jedes Teilchen im Sinne der Nernstschen Theorie der metallischen Elektroden ebenfalls als eine Elektrode betrachten[15]), die entsprechend ihrer chemischen Konstitution sowohl H- als auch OH-Ionen in Lösung sendet, somit gegen die Lösung ein elektrisches Potential annimmt. Da eine solche Elektrode eine Wasserstoff- bzw. Sauerstoffelektrode darstellt, wird die Größe des Potentials von der Wasserstoffionenkonzentration der Lösung ausschlaggebend beeinflußt. Auch hier muß es eine Wasserstoffionenkonzentration der Lösung geben, bei welcher das Potential des Teilchens gegen die Lösung ein Minimum darstellt. Dieser Säuregrad aber ist identisch mit dem isoelektrischen Punkt, der durch einen Stillstand der Wanderung der Teilchen im Potentialgefälle in Erscheinung treten muß, wohingegen bei Entfernung vom isoelektrischen Punkt entweder kathodische oder anodische Wanderung vorherrscht. Meist zeigte sich nach Michaelis[16]) kein Stillstand der Wanderung im isoelektrischen Punkt, sondern eine unentschiedene, beiderseitige Wanderung, so daß die Ladung nicht gänzlich fehlt, sondern gleichviel positive und negative Teilchen, allerdings in Form eines Minimums vorhanden sind, was zugunsten der Ampholytauffassung der Proteinsole spricht.

Unter der Annahme nur folgender Dissoziationsverhältnisse des Proteins ist nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$k_a \cdot [\text{undissoz. Alb.}] = [H^+] \cdot [\text{Alb.}^-]$$

und

$$k_b \cdot [\text{undissoz. Alb.}] = [OH^-] \cdot [\text{Alb.}^+],$$

worin k_a die Säuredissoziationskonstante und k_b die Basendissoziationskonstante des Proteins (Albumin) darstellt. Da im isoelektrischen Punkt definitionsgemäß $[\text{Alb.}^-] = [\text{Alb.}^+]$ ist, resultiert nach Division der beiden Gleichungen und aus $[H^+] \cdot [OH^-] = k_w$

$$\text{isoelektrische Reaktion} = [H^+] = \sqrt{\frac{k_a}{k_b} \cdot k_w}.$$

Gleichzeitig konnte Michaelis[16]) weiterhin ableiten, daß bei isoelektrischer Reaktion ein Maximum des undissoziierter Anteils und dem entsprechend ein Minimum an Proteinionen vorhanden ist.

Die Methoden, welche zur Ermittlung des isoelektrischen Punktes führen, sind durch die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Proteine in diesem charakteristischen Punkte gegeben. Da sie demzufolge die Grundlage des experimentellen Teiles bilden, sollen sie hier kurz erörtert werden.

Koagulationsoptimum.

Die Befunde von Lippmann und Helmholtz über den Zusammenhang von Oberflächenspannung und elektrischer Potentialdifferenz übertrug G. Bredig[17]) auf die kolloiden Lösungen. Nach der Theorie der erstgenannten Forscher wirkt eine elektrische Aufladung einer Oberfläche der mechanischen Oberflächenspannung entgegen, da die in der Phasengrenzfläche enthaltenen Teilchen gleichnamiger Elektrizität auf dem Wege der Abstoßung (Entfernung vom Teilchenmittelpunkt) die Oberfläche zu dehnen bestrebt sind. Beim Minimum der elektrischen Ladung, also im

isoelektrischen Punkt, muß daher die Oberflächenspannung der Teilchen ein Maximum aufweisen. Dadurch aber sind wieder die Bedingungen gegeben, daß die entladenen Teilchen sich rasch zu größeren Aggregaten zusammenlagern, so daß im isoelektrischen Punkt ein Minimum der Oberflächenentwicklung herrscht und disperse Phase und Dispersionsmittel sich am leichtesten voneinander trennen, da hier das Protein am wenigsten lösungsstabil ist. Von den besonderen Eigenschaften der Proteine hängt es ab, ob sie im isoelektrischen Zustand in Lösung bleiben oder leicht ausfallen. Sind die Teilchen genügend hydratisiert, so werden sie in Lösung bleiben (genuines Serumalbumin, Hämoglobin), während die im isoelektrischen Punkt hydrophoben Proteine leicht koagulieren (Casein, Edestin, Serumglobulin, denat. Serumalbumin).

Eine Methode, den isoelektrischen Punkt eines Proteins zu ermitteln, wird also darauf beruhen, das Optimum der Koagulation in Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration zu ermitteln. Bei Albuminen wird man, da sie im isoelektrischen Punkt noch löslich sind, eine vorherige Denaturierung zu Hilfe nehmen, um sie aus dem stabilen in den labilen Zustand überzuführen. Dabei soll die Frage offen gelassen werden, ob die Geschwindigkeit der Denaturierung, welche nach Untersuchungen der Verfasser[18]) als eine Reaktion erster Ordnug verläuft, nicht selbst von der Wasserstoffionenkonzentration beinflußt wird.

Methoden, welche auf der Ionisation der Proteine beruhen.

Wie schon vorher erörtert, erreicht die Ionisation der Proteine im isoelektrischem Punkt ihr Minimum. Damit werden auch alle von der Ionisation abhängigen Eigenschaften der Proteine im isoelektrischen Punkt eine charakteristische Entwicklung erfahren. Ein wichtiger Unterschied zwischen isoelektrischem und ionisiertem Protein besteht im Grad der Hydratation, denn nach von Abegg und Bodländer[19]) entwickelten Anschauungen werden den Eiweißionen geringe Elektroaffinität und demgemäß starke Tendenz zur Anlagerung von Neutralteilchen vorzugsweise solcher des Wassers zukommen. Mit der Ionisation steigt also die Hydratation an. Ferner nimmt die Alkoholfällbarkeit löslicher Proteine mit fortschreitender Hydratation ab, da ein stark hydratisiertes Eiweißion dehydratisierenden Einflüssen größeren Widerstand entgegensetzt als ein wenig hydratisiertes (isoelektrisches) Eiweißteilchen. Ein Maß für die Hydratation der Proteinionen ist nach den Studien insbesondere Wo. Paulis[1]) und seiner Mitarbeiter die innere Reibung, sie weist im isoelektrischen Punkt ein Minimum auf.

Ebenso äußert sich die Änderung der Ladung auch im osmotischen Druck und in der Quellung, die ihrerseits mit der Hydration in engem Zusammenhang steht.

Auch die Oberflächenspannungsbeeinflussung des Dispersionsmittels muß mit dem Grade der Hydratation einer an sich oberflächenaktiven dispersen Phase zunehmen. Ein suspensoides Teilchen, das zum Lösungsmittel keinerlei engere Beziehungen besitzt, läßt die Oberflächenspannung des Dispersionsmittels unbeeinflußt. Dagegen vermag ein solvatisiertes Teilchen, das enge durch seine Oberfläche mit den Lösungsmittelmolekülen verkettet ist, die Oberflächenspannung desselben zu verändern. Das gleiche ist allerdings auch der Fall, wenn ein an sich oberflächenaktiver Körper eine Erhöhung des Dispersitätsgrades erfährt. Da aber im Vergleich zum isoelektrischen Eiweiß das ionisierte sowohl als höher dispers als auch als stärker hydratisiert angenommen werden muß und Proteine an sich oberflächenaktiv sind, ist im isoelektrischen Zustand mit einem Maximum der Oberflächenspannung des Systems gegen Luft, mit einem Minimum an Beeinflussung des Dispersionsmittels zu rechnen.

Eine letzte Methode, die sich auf die Dissoziationsverhältnisse der Proteine stützt, ist die Ermittlung der Wanderungsrichtung des Eiweißsoles im elektrischen Stromgefälle (Kataphorese). Sie wurde bereits weiter oben erwähnt.

Um diese Zusammenstellung zu vervollkommnen, sei auf eine in letzter Zeit von S. P. L. Sörensen[20]) verwendete Methode noch Bezug genommen, bei welcher man den isoelektrischen Punkt durch Aufsuchen derjenigen $[H^+]$ bestimmt, die durch einen beliebigen Zusatz des amphoteren Proteins nicht mehr verändert wird.

Ziel der Untersuchung.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit sollte sein, die verschiedenen meist nur vereinzelt versuchten Methoden zur Ermittlung des isoelektrischen Punktes an einem Protein gleichzeitig zur Anwendung zu bringen und damit zu versuchen, einen weiteren Beweis von der realen Existenz dieses allen angeführten Methoden gemeinsam zugrunde liegenden, ausgezeichneten Punktes zu erbringen. Nachdem die Forschung bisher ihr hauptsächliches Interesse den tierischen Proteinen zugewandt hatte, wurde für unsere Versuche als Ausgangsmaterial das nicht minder wichtige pflanzliche Albumin „Leucosin" gewählt. So ließ sich zugleich ein Vergleich des physikalisch-chemischen Verhaltens der Albumine beider Naturreiche ziehen.

Experimenteller Teil.

1. Darstellung des reinen Leucosins.

Die Darstellung des Leucosins erfolgte im wesentlichen nach Th. B. Osborne[21]) und zwar aus Gerstenmehl, nur mit dem Unterschied, daß statt mit der von Osborne verwendeten Kochsalzlösung mit destilliertem Wasser extrahiert wurde, da man nur auf die Gewinnung des Albumins Wert legte: 12 kg Gerstenmehl wurden

mit 20 l Wasser in einzelnen Portionen extrahiert, abgepreßt und die Preßsäfte in Koliertüchern blank filtriert. Die Filtrate wurden mit Ammonsulfat gesättigt, das Koagulum mit gesättigter Ammonsulfatlösung ausgewaschen, dann mit Wasser zu einem Brei verrieben und in großen Ostwaldschen Ultrafiltern gegen fließendes Wasser dialysiert. Nach 5 Tagen wurde vom ausgeschiedenen Globulin abfiltriert, nochmals das Albumin ausgesalzen und neuerdings gegen fließendes und zuletzt gegen destilliertes Wasser dialysiert. Nach etwa 50tägiger Dialyse, während welcher die Albuminlösung mit Toluol konserviert wurde, war die Leitfähigkeit auf $8,9 \cdot 10^{-5}$ gesunken. Der Proteingehalt betrug 0,318%.

2. Ermittlung des isoelektrischen Punktes des Leucosins.

a) Durch das Optimum der Hitzekoagulation.

Die Versuchsanordnung war folgende: In eine Reihe Reagensgläser wurden Na-Acetat-Essigsäurepufferlösungen von konstantem Na-Acetat- aber wechselndem Essigsäuregehalt gegeben und damit die $[H^+]$ festgelegt. Nach Zusatz gleicher Mengen Leucosinlösung wurde auf das nämliche Volumen mit Wasser ergänzt und im Reischauerschen Stern die Gläschen im Ostwaldschen Termostaten auf die Versuchstemperatur erhitzt. Vor jedem quantitativen Versuch wurde der Gerinnungsvorgang in den einzelnen Proben qualitativ beobachtet. Tabelle 1 enthält in ausführlicher Weise ein derartiges Beispiel.

Tabelle 1.

$[H^+]$ und Hitzekoagulation des Leucosins. Temperatur 62°. Urlösung 21 cm³; Gesamtvolumen: 25 cm³ Gehalt an Na-Acetat: 0,08 molar.

$[H^+]$	1	2	3	4	5	6
berechnet:	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-8}$	$5,7 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$
gemessen:	—	—	$6,6 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$
2,5 Minuten	opal	opal	opal	Trübung +	Trübung +	Trübung +
5 „	Trübung +	Trübung +	Trübung +	+++	+++	+++
8 „	+++	+++	Koagulat. ×	Koagulat. ×	Koagulat. ××	Koagulat. ××
10 „	Koagulat. ×	Koagulat. ×	××	××	××	××
12 „ Koag. mg:	37,8	38,0	40,1	40,7	42,2	40,9

+ zarte, ++ stärkere, +++ sehr starke Trübung. × schwache, ×× starke Koagulation.

Daraus ergibt sich das Optimum der Koagulation bei einer $[H^+] = 2,4 \cdot 10^{-5}$. Die $[H^+]$ in der Nähe des Koagulationsoptimums wurde jeweils elektrometrisch nachgeprüft, sie stimmte durchwegs mit der nach der Gleichung

$$[H^+] = \frac{K}{\alpha} \cdot \frac{[\text{Essigsäure}]}{[\text{Na-Acetat}]},$$

worin K die Dissoziationskonstante der Essigsäure $1,86 \cdot 10^{-5}$ und α den Dissoziationsgrad des Na-Acetats (0,79 bis 0,83 je nach Konzentration) bedeuten, befriedigend überein.

Um den Bereich des Koagulationsoptimums noch weiter einzuschränken, wurde teils die Denaturierungstemperatur erniedrigt, teils die $[H^+]$ in feinerer Weise abgestuft. Die in Tabelle 2 zusammengestellten Versuche lassen das Koagulationsoptimum ziemlich scharf bei $[H^+] = 2,4 \cdot 10^{-5}$ in Erscheinung treten.

Tabelle 2.

$[H^+]$ und Hitzekoagulation des Leucosins. Temperatur 54,05°. Zeit des Erhitzens 40 Minuten. Urlösung: 20 cm³; Gesamtvolumen: 25 cm³; Gehalt an Na-Acetat: 0,04 molar.

$[H^+]$ berechnet	gemessen	Koagulatum mg
$1,4 \cdot 10^{-6}$	—	—
$5,5 \cdot 10^{-6}$	$5,3 \cdot 10^{-6}$	19,6
$2,2 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	29,4
$4,4 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	17,6
$8,8 \cdot 10^{-5}$	—	—

Noch empfindlicher abgestuft war die Wasserstoffionenkonzentration bei den in Tabelle 3 niedergelegten Versuchen, auch wurde hier durch eine kürzere Erhitzungsdauer das Koagulationsoptimum noch schärfer abgegrenzt.

Tabelle 3.

$[H^+]$ und Hitzekoagulation des Leucosins. Temperatur 54,05. Zeit des Erhitzens 20 Minuten. Urlösung: 22 cm³. Gesamtvolumen: 25 cm³. Gehalt an Na-Acetat: 0,04 molar.

$[H^+]$ berechnet	gemessen	Koagulatum mg
$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	25,0
$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	25,6
$2,4 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	26,7
$3,0 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$	26,3
$3,6 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	24,8

Das Flockungsoptimum lag zwischen einer gemessenen $[H^+]$ von 2,6 und $3,2 \cdot 10^{-5}$.

Zahlreiche weitere Versuche, deren Aufführung hier zu weit führen würde, wurden noch mit verdünnterer und konzentrierterer Leucosinlösung

durchgeführt. Der Erfolg war immer der gleiche. Als Mittel aller ausgeführten Versuche ergab sich für das Koagulationsoptimum des Leucosins eine $[H^+] = 2{,}6 \cdot 10^{-5}$.

Aus den Versuchen der Tabelle 1 und 2 geht übrigens auch hervor, daß eine Verdoppelung der Acetatpufferkonzentration ohne Einfluß war. Die optimal koagulierende $[H^+]$ wurde dadurch nicht verschoben. Man kann daraus mit L. Michaelis[22]) schließen, daß die Affinität der Wasserstoffionen zum Protein gleich und nur verschwindend klein sein muß. Das Koagulationsoptimum stellt also eine reine Funktion der $[H^+]$ dar.

b) Durch Kataphorese.

Zur Ermittlung der Wanderungsrichtung im elektrischen Potentialgefälle diente sowohl der von Landsteiner und Pauli[23]), als auch der von Michaelis[1]) beschriebene Apparat. Der Sinn der Wanderung wurde durch qualitative Prüfung der Flüssigkeit in den Elektrodenschenkeln auf Protein mittels Sulfosalicylsäure festgestellt. Vor den Versuchen wurden zahlreiche Kontrollversuche zur Beherrschung des Arbeitens mit der Apparatur unternommen.

Die Proteinlösung und die in den Schenkeln des Überführungsapparates darübergeschichtete Elektrolytlösung waren in bezug auf Zusammensetzung und Konzentration des Acetatpuffers völlig gleichgestaltet. Das spez. Gewicht der Versuchslösung wurde durch Zusatz von etwas Rohrzucker (0,3 g) erhöht. Die angelegte Spannung betrug 110 V, die Dauer der Überführung 1 bis 2 Stunden.

Tabelle 4.
$[H^+]$ und Kataphorese des Leucosins.
Gehalt an Na-Acetat. 0,01 molar.

Nr.	$[H^+]$ berechnet	$[H^+]$ gemessen	Wanderung
1	$8{,}4 \cdot 10^{-5}$	$8{,}2 \cdot 10^{-5}$	kathodisch
2	"	—	"
3	"	$8{,}2 \cdot 10^{-5}$	"
4	"	$8{,}3 \cdot 10^{-5}$	"
5	$6{,}3 \cdot 10^{-5}$	$6{,}1 \cdot 10^{-5}$	"
6	"	—	"
7	"	$6{,}2 \cdot 10^{-5}$	"
8	$4{,}2 \cdot 10^{-5}$	$4{,}1 \cdot 10^{-5}$	"
9	"	—	"
10	"	$4{,}0 \cdot 10^{-5}$	"
11	$2{,}1 \cdot 10^{-5}$	$2{,}2 \cdot 10^{-5}$	anod.-kathod.
12	"	—	steht still
13	"	$2{,}2 \cdot 10^{-5}$	Spur kathod.
14	"	$2{,}1 \cdot 10^{-5}$	anod.-kathod.
15	"	$2{,}5 \cdot 10^{-5}$	steht still
16	"	$2{,}1 \cdot 10^{-5}$	Spur anod.
17	$1{,}1 \cdot 10^{-5}$	$1{,}2 \cdot 10^{-5}$	anodisch
18	"	—	"
19	"	$1{,}1 \cdot 10^{-5}$	"
20	$7{,}0 \cdot 10^{-6}$	$7{,}1 \cdot 10^{-5}$	"
21	"	—	"
22	"	$6{,}9 \cdot 10^{-5}$	"
23	$5{,}3 \cdot 10^{-6}$	$5{,}2 \cdot 10^{-6}$	"
24	"	$5{,}1 \cdot 10^{-6}$	"
25	"	—	"

Das Ergebnis zahlreicher Versuche ist in Tabelle 4 zusammengestellt. Von einer Wasserstoffionenkonzentration größer als $4{,}0 \cdot 10^{-5}$ an herrscht eindeutig kathodische Wanderung des Leucosins, von einer solchen kleiner als $1{,}2 \cdot 10^{-5}$ an eindeutig anodische Wanderung. Dazwischen liegt ein Gebiet, in welchem die Feststellung der Wanderungsrichtung unsicher wird. Entweder steht die Wanderung ganz still, oder es findet beiderseits Überführung statt, oder aber die Resultate werden unsicher. Wir können deshalb annehmen, daß zwischen der Wasserstoffionenkonzentration von $4{,}0 \cdot 10^{-5}$ und $1{,}2 \cdot 10^{-5}$ der isoelektrische Punkt gelegen ist.

Ein ganz ähnlicher Versuch wurde bei höherer Pufferkonzentration im Apparat von Michaelis mit unpolarisierbaren Elektroden durchgeführt; auch hier ergab sich Stillstand bzw. beiderseitige Wanderung zwischen $[H^+] = 1{,}1$ und $4{,}4 \cdot 10^{-5}$. Das Mittel aus allen Versuchen lieferte $2{,}8 \cdot 10^{-5}$.

c) Durch das Optimum der Alkoholfällbarkeit.

Zu Acetatpuffern wurde eine jeweils gleiche Menge Leucosinlösung und so viel Wasser gegeben, daß gleiches Volumen herrschte. Dann wurde eine geeignete Menge neutralen Alkohols zugesetzt und Zeit und Intensität der auftretenden Trübung ermittelt. Von den vielen unter Variation von Konzentration an Alkohol, Pufferlösung und Proteinlösung ausgeführten Versuchen sei nur ein Beispiel herausgegriffen.

Tabelle 5.
$[H^+]$ und Alkoholfällbarkeit des Leucosins. Urlösung: 4 cm³; Gesamtvolumen: 13 cm³. Dazu Alkoholzusatz: 5 cm³. Gehalt an Na-Acetat, 0,04 molar.

$[H^+]$ berechnet	Trübung	Sichtbare Flockung nach Minuten
$5{,}2 \cdot 10^{-6}$	—	ca. 90
$1{,}1 \cdot 10^{-5}$	++	" 40
$2{,}1 \cdot 10^{-5}$	+++	" 25
$3{,}2 \cdot 10^{-5}$	+++	" 26
$4{,}2 \cdot 10^{-5}$	++	" 31
$6{,}4 \cdot 10^{-5}$	+	" 120

Im Mittel sämtlicher Versuche lag das Optimum der Alkoholfällbarkeit bei einer $[H^+] = 2{,}7 \cdot 10^{-5}$.

d) Durch innere Reibung.

Zur Messung der inneren Reibung diente ein Ostwaldsches Viscosimeter mit einem Wasser-

Tabelle 6.
$[H^+]$ und innere Reibung des Leucosins. Volumen der Urlösung: 8 cm³. Gesamtvolumen: 10 cm. Gehalt an Na-Azetat: 0,02 molar.

$[H^+]$ berechnet	$[H^+]$ gemessen	Relative innere Reibung
$8{,}6 \cdot 10^{-5}$	$8{,}3 \cdot 10^{-5}$	1,0578
$4{,}3 \cdot 10^{-5}$	$4{,}1 \cdot 10^{-5}$	1,0450
$2{,}1 \cdot 10^{-5}$	$2{,}3 \cdot 10^{-5}$	1,0370
$1{,}1 \cdot 10^{-5}$	$1{,}0 \cdot 10^{-5}$	1,0402
$0{,}54 \cdot 10^{-5}$	$0{,}56 \cdot 10^{-5}$	1,0482

wert von 622/5 sec. Die Versuchstemperatur betrug 18°. Da das spez. Gewicht der einzelnen Proben sich praktisch nicht unterschied, genügte es den Quotienten aus Durchflußzeit der Lösung und der des Wassers als relative innere Reibung anzusprechen. Tabelle 6 enthält das Ergebnis.

Das Minimum der inneren Reibung liegt somit bei einer $[H^+] = 2{,}3 \cdot 10^{-5}$.

e) Durch Oberflächenspannung.

Zur Messung der Oberflächenspannung diente ein Stalagmometer nach J. Traube, das noch die Ablesung von Zehnteltropfen gut gestattete und einen Wasserwert von 36,8 Tropfen besaß. Je 8 cm³ von Toluol durch Lüften befreiter Leucosinlösung wurden mit Acetatpuffer und Wasser auf 10 cm³ ergänzt und 6- bis 7 mal nacheinander die Tropfenzahl gemessen. Außer dem Verhältnis der Tropfenzahl des Wassers zu der der Lösung wurde die Oberflächenspannung noch im absoluten Maßsystem berechnet, wobei für Wasser nach Richards und Coombs[24]) der Wert 72,6 Dyn/cm zugrunde gelegt wurde. Mit diesen Versuchen war die Leucosinlösung aufgebraucht.

Tabelle 7.
$[H^+]$ und Oberflächenspannung des Leucosins. Volumen der Urlösung: 8 cm³. Gesamtvolumen: 10 cm³. Gehalt an Na-Acetat 0,02 molar.

$[H^+]$ berechnet	$[H^+]$ gemessen	$\alpha = \frac{Z_w}{Zl}$	Dyn/cm
$1{,}1 \cdot 10^{-5}$	$1{,}1 \cdot 10^{-5}$	0,9177	66,63
$2{,}1 \cdot 10^{-5}$	$2{,}2 \cdot 10^{-5}$	0,9364	67,98
$4{,}3 \cdot 10^{-5}$	$4{,}2 \cdot 10^{-5}$	0,8998	65,32
$6{,}4 \cdot 10^{-5}$	$6{,}5 \cdot 10^{-5}$	0,8762	63,61

Wie aus Tab. 7 hervorgeht, liegt das Maximum der Oberflächenspannung der Leucosinlösung oder m. a. W. das Minimum einer Beeinflussung des Dispersionsmittels seitens der dispersen Phase bei einer $[H^+] = 2{,}2 \cdot 10^{-5}$.

Schlußfolgerungen.

Auf fünf verschiedenen Wegen wurde somit der isoelektrische Punkt des Leucosins ermittelt. Das Resultat sei in folgender Übersicht zusammengestellt:

Isoelektrischer Punkt des Leukosins.

Durch das Optimum der Koagulation . $2{,}6 \cdot 10^{-5}$
durch Kataphorese . . . . $2{,}8 \cdot 10^{-5}$
(Mittel aus $4{,}2 - 1{,}1 \cdot 10^{-5}$).
durch das Optimum der Alkoholfällbarkeit $2{,}7 \cdot 10^{-5}$
durch das Minimum der inneren Reibung $2{,}3 \cdot 10^{-5}$
durch das Maximum der Oberflächen spannung . . . . $2{,}2 \cdot 10^{-5}$
im Mittel $2{,}5 \cdot 10^{-5}$

In recht befriedigender Übereinstimmung aller 5 Methoden ergibt sich also als Mittelwert für den isoelektrischen Punkt des Leucosins eine $[H^+] = 2{,}5 \cdot 10^{-5}$. Es sind somit sämtliche der benutzten Methoden gleichermaßen zur Ermittlung dieser physikalischen Konstante der Proteine, wenigstens bei den Albuminen, geeignet. Und zugleich ist damit wohl zweifelsfrei der Beweis erbracht, daß allen den genannten Methoden ein reales, gemeinsames Phänomen zugrunde liegt, nämlich das Minimum der elektrischen Ladung mit ihren Folgeerscheinungen in dem prägnant sich äußernden isoelektrischen Zustand.

Diese Tatsachen gelten für die von uns verwandte Methodik der Festlegung der $[H^+]$ durch ein Puffersystem. Wo. Pauli[1]) weist neuerdings besonders darauf hin, daß bei der Verwendung reiner starker Säuren andere Verhältnisse auftreten; so fällt z. B. das Maximum an Neutralteilchen nicht mehr mit dem Punkte isoelektrischer Überführung zusammen. Pauli führt das abweichende Verhalten darauf zurück, daß „aus stärkeren Säuren unterhalb der isoelektrischen, mit Puffern bestimmten H-Ionenkonzentration eine stetige, mit dem Säurezusatz fortschreitende Bindung an das Eiweiß stattfindet, die mit einer Neubildung von positiven Eiweißionen einhergeht ... Die sicher nachgewiesene starke Säurebindung bedeutet hier im Grunde nichts anderes, als das Wirksamwerden von bei sehr schwachen Säuren, wie dem Acetat-Essigsäuregemisch nicht mehr reagierenden, basischen Valenzen."

Im Acetatpuffersystem also, das die Verhältnisse im tierischen und pflanzlichen Organismus befriedigend darzustellen vermag, tritt uns das Protein mit einer einzigen Säure und einer ebensolchen Basendissoziationskonstanten entgegen. Aus der oben gegebenen Definitionsgleichung des isoelektrischen Punktes gelangen wir unmittelbar zur Relation von $\frac{k_a}{k_b}$, denn $2{,}5 \cdot 10^{-5} = \sqrt{\frac{k_a}{k_b} \cdot k_w}$, woraus sich unter Verwendung von $k_w = 0{,}73 \cdot 10^{-14}$ für $\frac{k_a}{k_b}$ der Wert $8{,}6 \cdot 10^4$ errechnet. $\frac{k_a}{k_b}$ stellt die relative Acidität des Proteins dar, sie ist, wie der Wert $8{,}6 \cdot 10^4$ beweist, beim Albumin Leucosin stark ausgeprägt. k_a erscheint nahezu 100000 mal größer als k_b.

Aus den Dissoziationsverhältnissen amphoterer Elektrolyte mit bekanntem k_a und k_b konnte Michaelis[11]) ableiten, daß für das Auftreten eines scharf ausgeprägten isoelektrischen Punktes das Produkt $k_a \times k_b$ von der Größenordnung 10^{-12} bis etwa 10^{-18} sein müsse. Nachdem wir am Leucosin immerhin einen genügend scharf sich auszeichnenden isoelektrischen Punkt fanden, kann bei Übertragung der obigen Deduktionen auch auf die Proteinsole gefolgert werden, daß $k_a \times k_b$ zwischen diesen beiden Werten, wahrscheinlich näher an 10^{-12} liegen muß. Die Größe von k_a und k_b selbst zu ermitteln ist bis heute noch nicht gelungen.

Vergleicht man nun das tierische Albumin mit

dem pflanzlichen, so fällt die weitgehende Übereinstimmung ihrer physikalischen Konstanten besonders auf. Serumalbumin besitzt nach Michaelis[14]) seinen isoelektrischen Punkt bei $[H^+] = 2{,}5 \cdot 10^{-5}$, nach neueren Messungen von Sörensen[20]) bei $1{,}57 \cdot 10^{-5}$, also teils identisch bzw. nahe übereinstimmend mit dem von uns am Leucosin gefundenen. Auch das Hefealbumin besitzt nach unveröffentlichten Versuchen von Lüers und Schuster den nämlichen isoelektrischen Punkt. Auch ist die chemische Zusammensetzung, wie sie durch die van Slykesche[25]) Methode in bezug auf die Verteilung des Stickstoffs erschlossen wird, bei sämtlichen drei Albuminen nahe übereinstimmend. Und trotz dieser weitgehenden Übereinstimmung in physikalischer und chemischer Beziehung, sind diese drei Albumine biologisch weit voneinander verschieden, was am deutlichsten bei der Präzipitinreaktion zum Ausdruck kommt. Es bleibt weiterer Forschung vorbehalten, die Gründe dieser biologischen Differenz aufzuklären.

Zusammenfassung.

Im allgemeinen Teil werden der isoelektrische Punkt, eine wichtige Konstante der Proteine, sowie die Methoden, die zu seiner Bestimmung gangbar sind, kurz erörtert.

Im experimentellen Teil wird der isoelektrische Punkt des pflanzlichen Albumins Leucosin, in Acetatpufferlösungen nach fünf verschiedenen Methoden mit folgendem Resultat ermittelt:

1. durch das Optimum der Koagulation $2{,}6 \cdot 10^{-5}$
2. durch Kataphorese . . . . $2{,}8 \cdot 10^{-5}$
3. durch das Optimum der Alkoholfällbarkeit . . . . $2{,}7 \cdot 10^{-5}$
4. durch das Minimum der inneren Reibung $2{,}3 \cdot 10^{-5}$
5. durch das Maximum der Oberflächenspannung . . . . $2{,}2 \cdot 10^{-5}$

Als Mittel sämtlicher Werte ergibt sich $[H^+] = 2{,}5 \cdot 10^{-4}$, woraus sich für die relative Acidität des Leucosins $\frac{k_a}{k_b}$ der Wert $8{,}6 \cdot 10^4$ berechnet.

Hinsichtlich des isoelektrischen Punktes stimmt das Albumin des Serums, der Pflanzen und der Hefe nahezu überein; auch in der chemischen Zusammensetzung sind keine nennenswerten Unterschiede zu konstatieren, trotzdem weichen die drei Proteine in ihren biologischen Eigenschaften stark voneinander ab.

(Eingelaufen: 24. Juni 1922.)

1) Wo. Pauli: Kolloidchemie der Eiweißkörper. Dresden 1920. — 2) A. Fodor, Z.Koll. **27**, 58 (1920); **30**, 313 (1922). — 3) Jacques Loeb, J.G.Phys. **3**, 667, 691, 827 (1921); **4**, 73 (1921). — 4) G. Bredig, Z.El.Ch. **6**, 33 (1899). — 5) Spiro und Pemsel, H. **26**, 233 (1898). — 6) Hardy, Phys. **33**, 251 (1905) und Pr.Ed. **79**, 413 (1907). — 7) Bugarszky und Liebermann, Pflü. **72**, 51 (1898). — 8) Sjöquist, Skand. **5**, 277 (1895). — 9) Robertson, J.Ph.Chy. **12**, 473 (1908). — 10) Wo. Pauli, Bio.Z. **52**, 369 (1913); **59**, 470 (1914); **62**, 245 (1914); **70**, 489 (1915); **99**, 219 (1919). — 11) Michaelis, Die Wasserstoffionenkonzentration, Berlin 1914. — 12) Walker, Ph.Ch. **49**, 82 (1904). — 13) Lunden, Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge **14** (1908). — 14) Hardy, Phys. **24**, 288 (1899). — 15) Michaelis, Koranyi-Richter **2**, 374 (1908). — 16) Michaelis, Bio.Z. **19**, 184 (1909). — 17) Bredig, Anorgan. Fermente, Leipzig 1901. — 18) H. Lüers und M. Landauer, Z.Ang. (erscheint). — 19) Abegg und Bodländer, Am. **28**, 220 (1902. — 20) S. P. L. Sörensen, H. **103**, 192 (1918). — 21) Th. B. Osborne vgl. Grießmayer, Die Proteine der Getreidearten usw. 1897 S. 173ff. — 22) Michaelis, Bio.Z. **94**, 238 (1919); **103**, 179, (1920). — 23) Landsteiner und Pauli, 25. Kongr. f. innere Medizin 57 (Wien 1908). — 24) Richards und Coombs, Am.Soc. **37**, 1674 (1915). — 25) D. D. van Slyke, Abderhalden-Handbuch der biochem. Arbeitsmethoden V_2, S. 1011.

ZUR THEORIE DER REKRISTALLISATION.

Von *H. Alterthum.*

Unter Rekristallisation versteht man die Entstehung neuorientierter oder das Wachstum schon vorhandener Kristalle in einem Kristallagglomerat, welch letzteren Ausdruck wir im folgenden immer durch „Polykristall" ersetzen wollen. Wegen ihrer Bedeutung für die Technologie der Metalle ist die Rekristallisation in den letzten Jahrzehnten Gegenstand ausgedehnter experimenteller und theoretischer Forschung gewesen. Die folgenden Ausführungen sollen neben einer kurzen Übersicht des augenblicklichen Standes dieser Fragen eine Möglichkeit ihrer physikalisch-chemischen Deutung zeigen. Dabei wird sich ergeben, daß viel engere Beziehungen zu einem der aktuellsten Probleme der physikalischen Chemie, nämlich dem der Reaktionsgeschwindigkeit, vorhanden sind, als man bisher vielleicht annahm, und daß eine gegenseitige Befruchtung und Förderung durchaus im Bereich der Möglichkeit liegt.

Rekristallisation tritt meistens dann ein, wenn ein Metallstück nach seiner Kaltbearbeitung einer Temperatur ausgesetzt wird, die über seiner „unteren Rekristallisationstemperatur"[1]) liegt. Diese Temperatur ist kein scharfer Punkt, sondern zunächst von dem Grade der Kaltbearbeitung abhängig, worauf besonders Czochralski[1]) hingewiesen hat, dann aber auch von der Zeit, während der man die Rekristallisation vor sich gehen läßt, so daß z. B. bei Verlängerung der Erhitzungsdauer von bearbeitetem Aluminiumblech bei solchen Temperaturen Rekristallisation vor sich geht, bei denen in kürzerer Zeit nichts davon zu sehen ist, wie insbesondere in neuester Zeit Carpenter und Elam[2]) nachgewiesen haben. Immerhin läßt sich ein ungefährer Bereich, die sogenannte „untere Rekristallisationstemperatur", dafür angeben.

Die bei der Kaltbearbeitung vor sich gehenden

Gefügeänderungen sind zuerst von Tammann[3]) und seinen Schülern untersucht worden, die in Weiterbildung der von Reusch aufgestellten Translationshypothese zeigten, daß ein vorher völlig ebener Schliff eines Polykristalls nach der Kaltbearbeitung in jedem einzelnen Kristall ein System von treppenförmigen Abstufungen aufweist, das bei weiterer Bearbeitung von anderen ähnlichen Systemen in anderen Richtungen durchkreuzt wird, so daß die Bearbeitung schließlich zu einem Umklappen von Teilen eines oder mehrerer Kristalle oder ganzen Reihen von solchen führt. Tammann zieht daraus den Schluß, daß die Kaltbearbeitung wesentlich in einer Parallelverschiebung der Gitterpunkte längs sogenannter Gleitflächen besteht, die zum Einordnen der Moleküle in neue Gleichgewichtslagen des Raumgitters führt. Dabei entstehen vielleicht nach und nach neue freie Oberflächen, d. h. die einzelnen Kristalle zerfallen in sehr dünne Kristalllamellen, die ihrerseits bei Temperatursteigerung infolge ihrer großen Oberflächenspannung durch Zusammenrollen größere ungeordnete Kristallite geben und so die Bildung neuer Kristalle, d. h. Rekristallisation, hervorrufen. Ähnlich wird auch die Zwillingsbildung als Einordnen in neue Gleichgewichtslagen gedeutet.

Zu wesentlich anderen Schlüssen über das Wesen der Kaltbearbeitung kommt Czochralski[1]); er geht davon aus, daß ein angeätztes Gußstück eines Metalles eine von Kristall zu Kristall verschiedene Reflexion zeigt, was ja ohne weiteres daraus verständlich ist, daß die ganz ungeordnet liegenden Kristalle durch den Angriff des Ätzmittels ganz verschiedene kristallographische Flächen hervortreten lassen müssen. Bei der Kaltbearbeitung verschwindet nun, wie man optisch verfolgen kann, diese „dislozierte Reflexion" allmählich und macht einer diffusen Platz, so daß zum Schluß auch bei stärkster Vergrößerung keine Andeutung von verschieden spiegelnden Flächen, sondern nur noch diffuse Reflexion zu erkennen ist. Von einer Kornzertrümmerung ist dabei nichts zu beobachten, die einzelnen Kristalle erleiden nur, solange man sie optisch verfolgen kann, die weitgehendsten Formänderungen. Czochralski zieht daraus den Schluß, daß die Kristalle als solche eine Zustandsänderung erleiden, daß ihr Raumgitter nach der „Verlagerung"*), wie er die Wirkung der Kaltbearbeitung nennt, nicht mehr ein geordnetes ist, was es nach der Tammannschen Verschiebung und selbst Zwillingsbildung noch sein müßte, sondern daß die Moleküle im Kristall sich in mehr oder weniger ungeordneten Stellungen befinden.

So einfach auch die Entscheidung über diese Frage — Gitterverlagerung oder nicht — mit Hilfe der Röntgenanalyse erscheint, so widersprechend sind doch die bisher damit erhaltenen Resultate, es soll daher auf diese zunächst nicht näher eingegangen werden.

Auf Grund letzterer Anschauung würde die alte Hypothese, daß Metalle im bearbeiteten Zustand zum Teil amorph sein können, die von Tammann[17]) bereits 1912 als mit der Phasenregel in Widerspruch stehend für unhaltbar erklärt wurde und die mit dem direkten röntgenanalytischen Nachweis der Kristallgitter endgültig begraben schien, zu neuem Leben, wenn auch in veränderter Form, erwachen, wenn auch durchaus noch nicht gesagt sein soll, daß diese Art der „Amorphisierung" mit dem unterkühlten flüssigen Zustand identisch ist. Als Maß der Rekristallisation stellte Czochralski, und das ist nicht sein unwesentlichstes Verdienst, die Korngröße der sich bildenden Kristalle auf, die den Endzustand des rekristallisierten Metallstückes eindeutig bestimmt. Da die Rekristallisation, bei der auch die durch die Kaltbearbeitung gewonnenen Eigenschaftsänderungen ganz oder zum Teil zurückgehen, ausschließlich auf der Wiedereinordnung der verlagerten Moleküle in das Raumgitter beruhen soll, so schließt Czochralski, daß die Kornzahl eines rekristallisierten Metalles, die aus der Korngröße ja leicht zu berechnen ist, von dem vorhergegangenen Verlagerungsgrade und außer diesem nur noch von der Temperatur abhängig ist. Die von ihm an parallel geschnittenen 1 cm hohen Würfeln mit einseitigem Druck angestellten Stauchversuche hatten dann tatsächlich das Ergebnis, daß je stärker der Verlagerungsgrad, gemessen als prozentische Höhenabnahme s beim Stauchversuch ist, desto kleiner die sich bildenden Kristalle sind, und daß bei gleicher Verlagerung bei höherer Rekristallisationstemperatur ein größeres Korn entsteht als bei tiefer. Diese Messungsergebnisse stellt das nebenstehende, von Czochralski bestimmte erste Rekristallisationsdiagramm des Zinns dar, das als die eine Achse

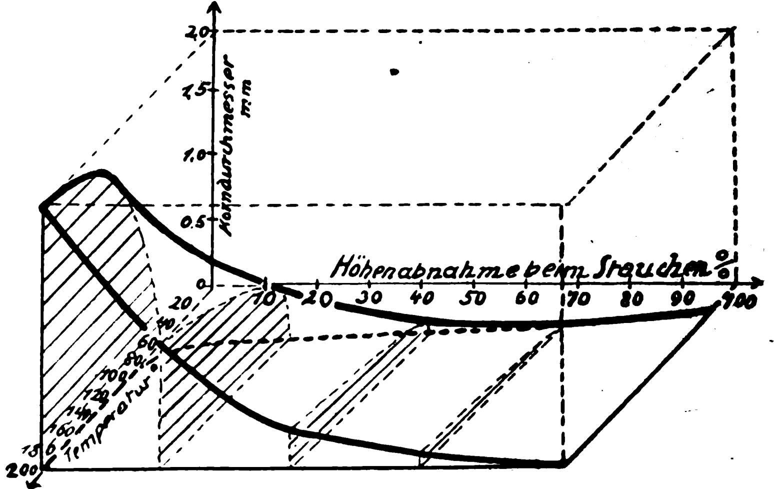


Fig. 1. Rekristallisationsdiagramm des Zinns nach Czochralski.

*) Es handelt sich hier immer um eine überelastische, d. h. bleibende Beanspruchung.

die prozentische Höhenabnahme bei der Stauchung als dem Verlagerungsgrade wohl angenähertstes Maß, als die zweite Achse die Temperatur in Celsiusgraden und als dritte die Korndurchmesser in Millimetern wiedergibt.

In einem Vortrage faßte er dieses Resultat dahin zusammen, daß der Korndurchmesser $d = f(t, s)$, wobei die Form der Funktion f unbekannt ist. Aufgabe einer Theorie muß es u. a. sein, die Form dieser Funktion aufzufinden, was auch Ausgangspunkt der vorliegenden Zeilen war.

Denselben Verlauf zeigen andere Metalle, so daß man dieses Diagramm als schematisches für alle Metalle ansprechen kann. Was den plötzlichen Abfall der Korngröße im Gebiet der „unteren Rekristallisationstemperatur" anbelangt, so schiebt ihn Czochralski auf Reaktionsverzögerung und sagt, daß man bei längerer Versuchsdauer an diesen Stellen noch zu etwas anderen Korngrößen kommen würde. Für die oberhalb dieser Temperatur liegenden Punkte stellen die gefundenen Werte jedoch den Endzustand dar.

In jüngster Zeit hat Masing[5]) noch auf eine andere Erscheinung aufmerksam gemacht und diese an Zinn und Zink ausführlicher untersucht, daß nämlich bei einer zweiten schwachen, auf eine vorhergegangene starke, folgenden Bearbeitung die Bildung ganz besonders großer Kristalle erfolgen kann, und zwar größerer, als wenn jede von beiden Bearbeitungsarten für sich zur Rekristallisation geführt hätte. Diese, „sekundäre" Rekristallisation genannte, verläuft viel schneller als die „primäre" und wird als eine zwar auch nur nach Verlagerung erfolgende Wiederherstellung des Raumgitters betrachtet, die jedoch durch das Czochralskische Diagramm nicht vorhergesagt und daher als eine neue Erscheinung zu werten sei.

Ferner sind die bereits herangezogenen Untersuchungen von Carpenter und Elam[2]) zu erwähnen, die bei der Rekristallisation von bearbeiteten Aluminiumplatten eine deutliche Wanderung der Korngrenzen und die Bildung neuer Körner als im wesentlichen an den Oberflächen der alten Körner vor sich gehend feststellten.

Als wesentliche Stütze seiner Theorie, daß Rekristallisation auf Verlagerung, und zwar nur auf Verlagerung beruht, führt Czochralski die aus der Technik bekannte, zum Teil aber auch bestrittene Tatsache an, daß an Gußstücken, d. h. nicht bearbeiteten Polykristallen, bisher niemals Rekristallisation beobachtet worden ist. Dem wiedersprechen jedoch mannigfache Erscheinungen, die unter dem Namen Sammelkristallisation zusammengefaßt werden; darunter fällt insbesondere das von Orbig und Schaller entdeckte, von Böttcher[5]) näher beschriebene Zusammenwachsen in Fäden aus gepreßtem Wolframpulver, die fortlaufend dicht am Schmelzpunkt erhitzt werden (sogenanntes Pintsch-Verfahren), ferner das Zusammensintern elektrolytischer Niederschläge. Wenn man auch einwenden kann, daß in beiden Fällen eine hochdisperse Verteilung vorliegt, für die eben andere Gesetze gelten, die man sogar, wenn man Oberflächenspannung einer Verlagerung äquivalent setzt, unter demselben Gesichtspunkt betrachten kann, so hat doch Jeffries[6]) an verhältnismäßig großkristallinischem weit über dem Kolloidzustand liegenden Wolframpulver die Bildung sehr großer, makroskopisch sichtbarer Metalle erhalten, ohne jedoch wieder deren Vereinigung erreichen zu können. Dasselbe geht aus eigenen, im hiesigen Laboratorium ausgeführten Untersuchungen des Verfassers hervor, die später veröffentlicht werden. Gürtler[7]) hat, allerdings für Legierungen, den Satz ausgesprochen, daß ein Polykristall sich dann erst im Gleichgewicht befindet, wenn alle Kristalle einer Phase sich zu einem einzigen zusammengeschlossen haben. Dasselbe hat dann Tammann[3]) allgemeiner für jeden Polykristall auch eines Einstoffsystems auf gittertheoretischer Grundlage wahrscheinlich gemacht. Man kann dies so begründen, daß Gleichgewicht erst bei einem Minimum der freien Energie eintritt. Die einzige hier in Frage kommende Energie ist die der Oberfläche, diese ist aber erst bei größtmöglichstem Krümmungsradius, also beim Einkristall, am kleinsten.

Wir sind damit auf das Kerngebiet der vorliegenden Frage gelangt, daß nämlich Rekristallisation nur in einem thermodynamisch instabilen System vor sich gehen kann und daß der Übergang einer instabilen in eine stabilere Phase das Wesen der Rekristallisation, d. h. die Ursache entweder von Kornbildung oder von Kornwachstum ausmacht. Wir behandeln zunächst die auf Verlagerung beruhende Rekristallisation, die wir Bearbeitungsrekristallisation nennen wollen, dann die Erscheinungen der Sammelkristallisation, die wir passender als Oberflächen-Rekristallisation bezeichnen.

I. Bearbeitungsrekristallisation.

Zur thermodynamischen Analyse haben wir zunächst zu untersuchen, welcher Teil der bei der Kaltbearbeitung eines Metalles hineingesteckten Arbeit auf irreversible, welcher und ob ein Teil auf reversible Art verbraucht wird. Der irreversible Teil kann entweder zur Überwindung der äußeren Reibung der Kristallite aneinander, zur Änderung ihrer Gestalt oder zur Überwindung innerer Reibung verbraucht werden, damit sind auf seine Kosten die Bildung der Gleitflächen und die Erscheinung der einfachen Schiebung sowie unter gewissen Annahmen auch die Zwillingsbildung thermodynamisch erklärt.

Bei der Bildung von Gleitflächen wird nämlich nach Tammann[3]) zunächst nur die äußere Gestalt geändert, man kann aus dem Innern des bearbeiteten Kristalles (wir betrachten der Einfachheit halber nur einen einzigen) ein ebenso großes Stück herausschneiden, wie aus dem nichtbearbeiteten, beide



sind jetzt vollkommen identisch; erst wenn im Innern des Kristalles die Bildung freier Oberflächen oder etwas ähnliches eintritt, würden Energieänderungen auftreten; diesen Fall wollen wir unter dem Abschnitt „Oberflächenrekristallisation" mit behandeln. Zum Rückgängigmachen der erwähnten Gestaltsänderung ist ein Aufwand von ebensoviel Arbeit nötig wie zum Erzeugen, wohl das beste Kriterium für das Vorliegen eines irreversiblen Prozesses.

Daneben nehmen wir an, daß ein anderer Teil der Arbeit auf reversible Art verbraucht wird, d. h. als latente Wärme aufgenommen und bei Rückgängigmachung wiedergewonnen wird. Diese Wärmemenge wird natürlich in praxi aus der im Überschuß vorhandenen Reibungswärme entnommen, so daß in summa keine Abkühlung einzutreten braucht.

Wir hätten demnach eine kontinuierliche Reihe von Zuständen mit jeweilig verschiedenem Energieinhalt, die wir, um an Bestehendes anzuknüpfen, als verschiedene „Modifikationen" betrachten und dies mit um so mehr Recht, als dieser Vergleich nicht nur äußerlich, sondern auch thermodynamisch und in bezug auf viele sonstige Eigenschaften zutreffend ist*).

Mit ihm in Zusammenhang stehen nämlich die bei der Bearbeitung auftretenden Änderungen der Dichte, soweit sie reversibler Natur sind, d. h. soweit sie nicht auf der Bildung oder der Schließung von Hohlräumen beruhen, ferner die allerdings noch nicht genau nachgewiesenen Potentialunterschiede, sowie die der Festigkeit. Die Umwandlungswärme einer dieser Modifikationen in eine andere, d. h. z. B. die eines um 50 % Höhenabnahme bearbeiteten Metalles in ein nicht bearbeitetes, bezeichnen wir entsprechend mit w_D, wobei also zu jedem Verlagerungsgrad (Modifikation) eine andere Umwandlungswärme gegen den Nullzustand (nicht verlagertes Metall) gehört.

Daß diese unsere Auffassung nicht der Phasenregel widerspricht, geht daraus hervor, daß wir gar nicht annehmen, daß die Modifikationen mit verschiedenem Verlagerungsgrade nebeneinander existieren, sondern bei einem jeden Druck bildet sich der dazugehörige Zustand, nämlich die entsprechende Modifikation und nur diese. Diese Umwandlung geht allerdings bei Druckentlastung in der Kälte nicht zurück, was aber als Reaktionsverzögerung aufzufassen ist, also keinen Gleichgewichtszustand darstellt; dieser wird erst über der unteren Rekristallisationstemperatur erreicht, oberhalb derer beim Druck 0 nur das nicht verlagerte Metall vorläufig den Endzustand darstellt.

Wir haben damit gleichzeitig die Tatsache des Fehlens eines scharfen Umwandlungspunktes plausibel gemacht, denn in dem evtl. Zustandsdiagramm würde jede der unendlich vielen, unendlich wenig sich unterscheidenden Modifikationen immer nur mit ihren beiden unmittelbar benachbarten sich berühren, nicht jedoch mit dem Nullzustand eine gemeinsame Grenze haben, in Analogie zum Zustandsdiagramm des Eises, wo Eis I und Eis III sich ebenfalls nicht berühren, worauf Hr. Tammann den Verfasser freundlichst privatim aufmerksam machte.

Derselben Quelle ist ein gewichtiger Einwand gegen die vorliegende Auffassung zu verdanken: es ist hier immer von Druck im thermodynamischen Sinne, also allseitigem Druck, die Rede, während die in Rede stehenden Zustandsänderungen nur durch einen einseitigen Druck zustande kommen und allseitiger Druck nach den Untersuchungen von Bridgman[8]) wahrscheinlich überhaupt keine Veränderungen der Eigenschaften hervorruft. Zur Behebung dieses Einwandes muß man folgende Annahme einführen, deren Gewagtheit dem Verfasser allerdings unzweifelhaft ist und die deshalb mit allem Vorbehalt ausgesprochen sei: Für Kristalle ist als Druck nicht, wie bei Gasen und Lösungen, der allseitig gleiche, sondern der einseitige, kristallographisch festgelegte Druck oder eine Kombination mehrerer solcher Drucke bzw. ihre Komponente anzunehmen. Plausibel gemacht werden kann dieser Unterschied im wesentlichen allerdings durch die Verschiedenheit der Strukturen der in Betracht gezogenen Gebilde, des idealen Gases nämlich einerseits und des vektoriell verschiedenen Raumgitters andrerseits. Eine strenge Begründung dafür ließe sich vielleicht aus der Bornschen[9]) Gittertheorie ableiten, die leider zu viele dem Experimentator nicht unmittelbar zugängliche Größen enthält, um direkt an der Erfahrung geprüft werden zu können; dem Verfasser scheint jedoch ohne Zweifel die auf Seite 241 erwähnte „isotherme Deformationswärme" mit der hier angenommenen Rekristallisationswärme w_D identisch zu sein, was eine wesentliche Stütze für die obigen Überlegungen sein würde.

Zur Berechnung der Kernzahl aus w_D machen wir folgenden Gebrauch von der Entropie als Maß der Stabilität eines Systems, den, wie Tammann[10]) erwähnt, schon Gibbs in ähnlicher Form auf das Erstarren unterkühlter Flüssigkeiten anzuwenden versucht hat, der dort aber aus Gründen, die später angegeben werden sollen, nicht zu brauchbaren Ergebnissen führte: Je wahrscheinlicher ein Zustand schon an sich ist, an um so weniger Stellen wird ein Übergang in einen noch wahrscheinlicheren stattfinden, um so geringer wird also seine „Übergangswahrscheinlichkeit". Wir behaupten, daß die Kernzahl Z dieser Übergangswahrscheinlichkeit direkt, der Zustandswahrscheinlichkeit W umgekehrt

*) Dieser Vergleich findet sich schon bei Czochralski[1]) und bei Masing[4]).



proportional ist. Aus dem bekannten Boltzmannschen $e^{-h\varkappa}$ Theorem ergibt sich unter Zugrundelegung der Planckschen Beziehung für die Entropie:

$$S = -\frac{Q}{T} = -\frac{w_D}{T} = k \cdot \ln W$$

und somit

$$W = e^{-\frac{w_D}{RT}}$$

und

$$Z = \frac{e^b}{W} = e^{\frac{w_D}{RT} + b},$$

wenn wir den Proportionalitätsfaktor mit l^b bezeichnen.

Diese Formel gibt, wie wir sogleich sehen werden, eine vorzügliche Übereinstimmung mit den Messungen Czochralskis der Korngröße und Kornzahl des Zinns wieder. Verfasser ist sich natürlich genau bewußt, daß ihre Ableitung weit davon entfernt ist, streng zu sein. Sie ließe sich vielleicht besser mit dem Einsteinschen[11]) Theorem begründen, wonach in jedem nach dem Äquipartitionsgesetz verteilten System auch die unwahrscheinlichsten Zustände in sehr langen Zeiten einmal durchlaufen werden. Bei der Durchrechnung ergibt sich dann dieselbe Formel, wenn man annimmt, daß die unwahrscheinlichsten Zustände hier die wahrscheinlichsten sind und daß diese dann als „Keime" wirken. Dazu, wie übrigens auch zu der obigen Ableitung direkt aus der Entropie, gehört die Voraussetzung, daß e^b bei ein und demselben Metall während des Ablaufs der Rekristallisation konstant und höchstens von Metall zu Metall verschieden ist, was für Zinn in der Tat zutrifft. Denn wäre es nicht konstant, sondern mit w_D oder T veränderlich, so würde der Vorgang nicht in gleichen Zeiten mit der gleichen Zahl Moleküle stattfinden, die Ausbreitungsgeschwindigkeit, d. h. die „lineare" Rekristallisationsgeschwindigkeit" (von vektoriellen Unterschieden abgesehen) würde sich ändern und der Vorgang der Keimbildung könnte unter Umständen verschiedene Male hintereinander eintreten, d. h. e^b hätte wechselnde Beträge.

Es fällt auf, daß der Vorgang in einem betrachteten kleinen Zeitmoment an

$$Z = e^{\frac{w_D}{RT} + b}$$

verschiedenen Stellen und im nächsten Zeitmoment wieder an ebensoviel Stellen erfolgt, denn nur dadurch wird erklärt, daß die Kristalle in rekristallisierten Metallen im Mittel alle von gleicher Größe sind. Dies deutet darauf hin, daß die zuerst ins Gitter eingeordneten Moleküle ihre Energie an die benachbarten abgeben, diese dann sich weiter anlagern und sofort, was man, wenn man will, auch als eine Art „richtender Kraft" im Sinne O. Lehmanns durch Teile des Gitters hindurch bezeichnen kann.

Auf die Möglichkeit des Vorhandenseins dieser richtenden Wirkung im Raumgitter hat übrigens schon Debye[12]) auf Grund seiner Dipol- und Quadrupoltheorie unter Bezugnahme auf die Bornsche Theorie hingewiesen. Die weitere Entwicklung der Theorie würde dann etwa denselben Weg zu gehen haben, den Polanyi[13]) bei der Theorie der Geschwindigkeit von Gasreaktionen bei chemischen Umsetzungen beschritten hat, nämlich die Zahl der wirksamen Zusammenstöße im Gitter zu berechnen; in diesem Zusammenhang würde die Bornsche Gittertheorie eine analoge Bedeutung besitzen, wie die kinetische Gastheorie. Doch sei dies als außerhalb der eigentlichen Thermodynamik liegend hier nur angedeutet.

Zum Vergleich unserer Formel mit den Messungen Czochralskis haben wir noch die Bedeutung von w_D zu bestimmen. Dazu wollen wir die plausible, übrigens auch aus der Bornschen Gittertheorie zu folgernde Annahme machen, daß w_D proportional dem Verlagerungsgrad und dieser wieder nach Czochralski proportional der prozentischen Höhenabnahme s bei der Stauchung sei, also

$$w_D = a \cdot s.$$

So erhalten wir

$$Z = e^b \cdot e^{\frac{as}{RT}} = e^{\frac{as}{RT} + b},$$

eine Formel, die wir nur noch auf Korngröße anstatt auf Kornzahl umzurechnen brauchen, um sie mit dem Rekristallisationsdiagramm vergleichen zu können. Da Z auf das Grammol als Einheit bezogen ist, so ist, wenn wir mit d, wie in den Messungen angegeben, den Korndurchmesser in mm und mit V das Atomvolumen bezeichnen,

$$d = 10 \sqrt[3]{\frac{V}{Z}}.$$

Dabei sind die Kristalle der Einfachheit halber als im Mittel gleiche Würfel mit der Kantenlänge d angenommen. Durch Einsetzen in die vorige Gleichung ergibt sich

$$d = 10 \sqrt[3]{\frac{V}{e^{\frac{a \cdot s}{RT} + b}}}$$

als Formel für die Abhängigkeit der durchschnittlichen Korndurchmesser vom Verlagerungsgrad s und von der Temperatur, also die von Czochralski allgemein gefaßte Funktion $d = f(t, s)$. Wie man zunächst sieht, ist bei konstanter Temperatur der Korndurchmesser um so größer, je geringer die Bearbeitung war, und ferner bei konstanter Bearbeitung der Korndurchmesser um so kleiner, je niedriger die Temperatur, bei der man die Rekristallisation vor sich gehen läßt, zwei Sätze, die, wie wir oben gesehen haben, Czochralski in gleicher Formulierung aus seinen Diagrammen ableitet. Sie erklären die oft beobachtete Tatsache, warum bei einer von der Oberfläche

ausgehenden Bearbeitung, z. B. der Brinellschen Kugeldruckprobe, beim darauffolgenden Tempern die größten Kristalle gerade an den Stellen entstehen, die am weitesten von der Angriffsstelle entfernt liegen und somit den geringsten Betrag der Bearbeitung erhalten haben, während die kleinsten unmittelbar dort zu sehen sind, wo der Einfluß der Bearbeitung am stärksten gewesen sein muß. Denn wenn auch unsere Formel, wie wohl nicht besonders erwähnt zu werden braucht, ihrer ganzen Herleitung nach für homogen bearbeitete Metalle gültig ist, so kann man doch jedes inhomogen bearbeitete Stück (und das ist in einem festen Körper in der Praxis jedes) in beliebig viele, beliebig kleine homogen bearbeitete Bezirke einteilen und auf jeden dieser homogenen Bezirke die obige Formel anwenden.

Was nun die oft vermutete, aber nie eindeutig bewiesene Abhängigkeit der Kornzahl nach der Rekristallisation von derjenigen vor der Bearbeitung anbelangt, so ist aus unserer Formel

$$Z = e^{\frac{w_D}{RT} + b}$$

zu ersehen, daß dort die ursprüngliche Kornzahl gar nicht eingeht, wenn sie nicht in der Konstante b enthalten ist. Es ist also gleichgültig, ob das Metall aus vielen oder nur aus einem Kristall besteht, eine Folgerung, die wir beim weiteren Ausbau unserer Auffassungen noch etwas zu modifizieren haben werden.

In der folgenden Tabelle I sind die Korngrößenwerte für Zinn, nach unserer Formel berechnet, den sich aus dem neuen Diagramm Czochralskis ergebenden gegenübergestellt, und zwar für verschiedenprozentische Höhenabnahme s bei der Stauchung und verschiedene Temperaturen t^0 C. Die Werte für a und e^b sind aus den Czochralskischen Messungen für s = 25 und 50 bei 200° C berechnet zu a = 130,7 cal und e^b = 548·1.

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung befriedigend, besonders für die Stauchgrade von 25% an, bei den geringeren ist es natürlich schwer, die Stauchung homogen im Polykristall zu bewirken. Zur Beurteilung des Gesamtverlaufes des gefundenen Diagramms ist dieses, sowie das nach unserer Formel berechnete untenstehend nebeneinander in gleichem Maßstabe abgebildet.

Diagramm Fig. 2 ist von Czochralski neu gemessen und insbesondere für geringe Deformationsgrade gefunden worden, daß der Verlauf nicht

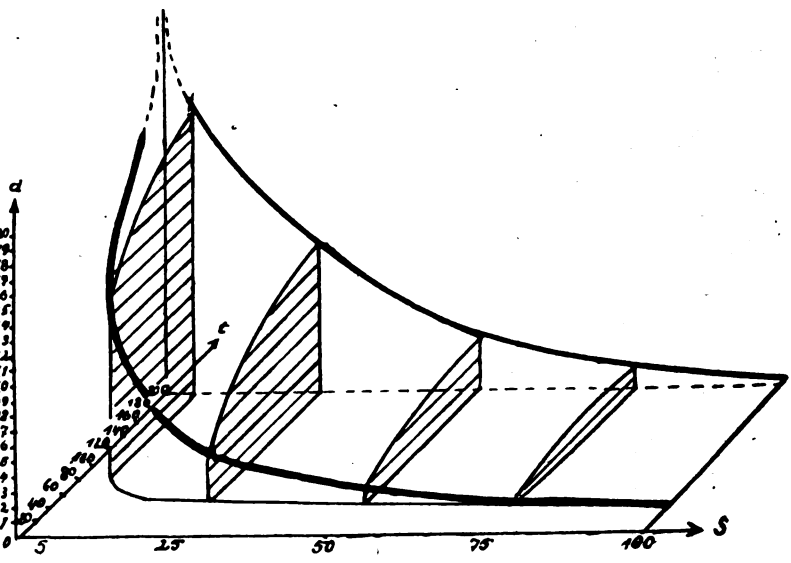


Fig. 2. Von Czochralski gemessen.

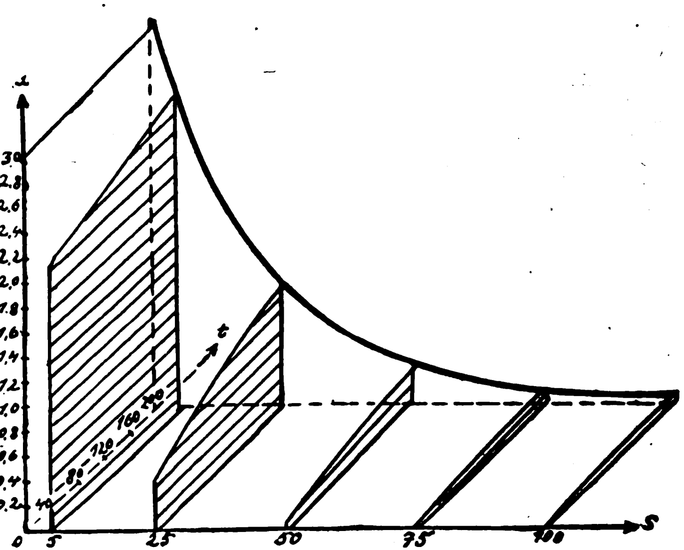


Fig. 3. Nach der Formel berechnet. Rekristallisationsdiagramm des Zinns.

Tabelle I.

s	t = 200° C		160° C		120° C		80° C		40° C	
	$d_{beobachtet}$	$d_{berechnet}$	$d_{beobachtet}$	$d_{berechnet}$	$d_{beobachtet}$	$d_{berechnet}$	$d_{beobachtet}$	$d_{berechnet}$	$d_{beobachtet}$	$d_{berechnet}$
5%	1,85	2,46	1,64	2,38	1,46	2,35	1,24	2,28	—	2,19
25%	0,98	0,98	0,88	0,88	0,74	0,78	0,54	0,66	—	0,54
50%	0,31	0,31	0,28	0,25	0,23	0,19	0,18	0,14	0,10	0,10
75%	0,10	0,098	0,10	0,07	0,08	0,05	0,06	0,03	0,02	0,02

ganz so ist wie in dem früheren, auf Seite 348 abgebildeten ersten Diagramm. Dem entspricht auch unsere Formel besser. Unsere Formel gibt jedoch nicht den steilen Abfall im Gebiete der unteren Rekristallisationstemperatur wieder, doch können wir dies von einer thermodynamischen Ableitung als auf Reaktionsverzögerung beruhend auch gar nicht erwarten. Ebensowenig können wir über den zeitlichen Verlauf oder den Mechanismus des betrachteten Vorganges Aufschluß verlangen. Immerhin liegt die Möglichkeit vor, daß die Umwandlung nicht unmittelbar in den Nullzustand erfolgt, sondern nach einer Art Stufenregel erst Zustände geringerer Deformation ebenfalls unter Kernbildung durchlaufen werden; dies wird besonders bei sehr langsamem Temperaturanstieg der Fall sein, wofür Carpenter und Elam[1]) in ihrer bereits zitierten Arbeit das Aluminium als Beispiel gegeben haben. Daher rühren auch die oft beschriebenen Unterschiede der Korngröße nach schnellem oder langsamem Temperaturanstieg.

Für Kupfer ist das Rekristallisationsdiagramm ebenfalls bestimmt, und zwar von E. Rassow und L. Velde[14]). Aus den Stauchwerten 25 und 50% bei 1000° C wurden die Konstanten

$$a = 180{,}62 \text{ cl.}$$
$$e^b = 549 \cdot 10^3$$

berechnet, die übrigen berechneten Werte sind zum Vergleich mit den beobachteten in Tabelle 2 bis 4 eingetragen.

Tabelle 2.
t = 1000° C.

s	5	10	20	25	30	40	50	60	75
$d_{beob.}$	0,3	0,24	0,16	0,13	0,12	0,09	0,07	0,05	0,05
$d_{ber.}$	0,21	0,19	0,15	—,—	0,12	0,09	—,—	0,057	0,04

Tabelle 3.
t = 800° C.

s	5	25	50	75
$d_{beob.}$	0,08	0,055	0,04	0,04
$d_{ber.}$	0,20	0,12	0,058	0,029
d_{950}	0,21	0,11	0,063	0,05

Tabelle 4.
t = 400° C.

s	5	25	50	75
$d_{beob.}$	0,04	0,035	0,03	0,02
$d_{ber.}$	0,18	0,077	0,025	0,008

Wie man sieht, stimmen die Werte bei 1000° C gut überein, während bei 800° und noch mehr bei 400° die beobachteten Korngrößen besonders bei geringen Stauchungsgraden hinter den berechneten weit zurückbleiben. Daß hierfür Reaktionsverzögerung verantwortlich ist, zeigen in Tabelle 3 die aus den Messungen interpolierten „beob." Werte für 950°, die den berechneten für 800° zu entsprechen scheinen.

Es fällt jedoch auf, daß bei den geringen Stauchgraden und hohen Temperaturen (200° bzw. 1000° C) der Sinn der Abweichung beim Kupfer und Zinn ein verschiedener ist.

Aus den Werten für die Konstante a können wir den Wert der Rekristallisationswärme w_D pro Grammol berechnen, z. B. für 50% Höhenabnahme beim Stauchen des Kupfers. Es ist nämlich $w_D = a \cdot s = 9000$ cal, und für 100%, d. h. maximale Höhenabnahme = 18000 cal, also ein Wert, der weit größer als die Schmelzwärme w_S des Kupfers (2740 cal) ist, dessen direkter calometrischer Nachweis jedoch wegen des langsamen Verlaufs der Rekristallisation schwierig ist. Für Zinn sind die entsprechenden Werte

$$w_{50} = 6500 \text{ cal}$$
$$w_{100} = 13000 \text{ cal}$$
$$w_s = 1700 \text{ cal.}$$

Es ist übrigens $w_{100} : w_s$ für Zinn ungefähr = 8, für Kupfer = 7.

Das von Oberhoffer und Oertel[15]) aufgestellte Diagramm des Elektrolyteisens zeigt zum Teil noch erhebliche Abweichungen, die gesondert behandelt werden müssen, dasselbe gilt für das von Czochralski neuerdings bestimmte Aluminium.

II. Oberflächenrekristallisation.

Unter Oberflächenrekristallisation seien, wie oben bereits bemerkt, alle diejenigen Korngrößenänderungen verstanden, die in Polykristallen ohne Bearbeitung bei Temperaturerhöhung vor sich gehen und bisher unter dem Ausdruck Sammelkristallisation zusammengefaßt wurden. Auf diese sind die im vorigen Abschnitt abgeleiteten Überlegungen nicht ohne weiteres anwendbar, können jedoch leicht dahingehend abgewandelt werden.

Wir stellen uns ein Grammol eines Metalles vor, einmal in Form eines einzigen Kristalles, das andere Mal in Form eines Aggregates von ungeordneten Kristallen von unter sich gleicher Größe. Wir wissen, daß diese beiden „Modifikationen" bei genügend tiefen Temperaturen beliebig lange nebeneinander existieren können, daß aber, wie Orbig[5]) und später Jeffries[6]) am Wolfram gezeigt haben, durch geeignete Maßnahmen die eine in die andere übergeführt werden kann. Wir schließen also, daß das Nebeneinanderexistieren auf Reaktionsverzögerung beruht und daß es irgendwo eine bestimmte Temperatur T und einen Druck p gebe, bei der die beiden Modifikationen — als solche fassen wir sie ebenfalls auf — miteinander im Gleichgewicht sind. Wir nehmen ferner an, daß zur Verschiebung dieses Gleichgewichtes nach der einen Seite, also bei der Zerteilung eines Einkristalls, eine gewisse maximale Arbeit verbraucht oder gewonnen wird, die in der durch Änderung der gegenseitigen Volumina gegen den äußeren Druck geleisteten Arbeit bestehen möge und daß gleichzeitig eine Wärmemenge vom

Betrage w_0 absorbiert wird, welch letztere wir sinnentsprechend als Oberflächen-Rekristallisationswärme bezeichnen können und die die Differenz zwischen der Energieänderung und der äußeren Arbeit ist, wenn man von dem für Reibung verbrauchten irreversiblen Arbeitsverlust abzieht. Unter diese Auffassung fällt dann auch die Theorie der Gleitflächen, falls bei deren Auftreten auch im Innern energetische Veränderungen, nämlich z. B. das Entstehen neuer freier Oberflächen vor sich geht.

Diese Oberflächenwärme ist als vom Krümmungsradius abhängig für jede Korngröße, d. h. für jeden Dispersitätsgrad verschieden, und wir erhalten so eine unendliche Reihe von „Modifikationen" vom Einkristall bis etwa zur molekularen Verteilung oder zu den vermuteten Elementarkristallen hinunter, die sich alle als verschieden disperse Systeme durch ihren Energieinhalt unterscheiden und von denen jede im Zustandsdiagramm nur mit ihren beiden unmittelbaren Nachbarn eine gemeinsame Grenze hat, daher das Fehlen scharfer Umwandlungspunkte in dem Einkristall auch hier. Dieser ist als energieärmster Zustand der Null- oder Endzustand.

Wir wollen die genaue Abhängigkeit von w_0 vom Kornradius als unbekannt außer Betracht lassen und nur die begründete Annahme machen, daß w_0 um so größer ist, je kleiner die Kristalle, je größer also Z_n und dies so ausdrücken: $\Delta w_0 = f(Z_n)$. Ist Δw_0 positiv und größer, so ist es auch $f(Z_n)$. Δw_0 ist immer die Differenz zweier Wärmegrößen, weil auch das Endprodukt aus $Z'_n < Z_n$-Kristallen bestehen kann und diese gegen den Nullzustand, d. h. den Einkristall immer noch eine Oberflächenbildungswärme besitzen. Dann berechnet sich die Entropieänderung dieses Übergangs aus Polykristall in den Einkristall zu

$$S = -\frac{\Delta w_0}{T} = k \cdot \ln W$$

und daraus $W = e^{-\frac{\Delta w_0}{RT}}$.

Machen wir jetzt wieder Gebrauch von dem Satz, daß, je größer die Boltzmannsche Wahrscheinlichkeit eines Zustandes, um so geringer die Zahl Z der Keime ist, mit der er in einen wahrscheinlicheren Zustand übergeht, so können wir setzen

$$Z = Z_n' = e^c \cdot \frac{1}{W} = e^{\frac{\Delta w_0}{RT} + c},$$

worin e^c einen neuen Proportionalitätsfaktor bedeutet.

Diese Formel besagt, daß bei der Sammelkristallisation eines Polykristalles aus Z_n-Kristallen zum Z_n'-Kristall die Zahl Z_n' der sich bildenden Keime um so kleiner ist, die sich bildenden Kristalle also um so größer sind,

1. je höher die absolute Temperatur T,

2. je kleiner $f(Z_n)$ und damit nach Definition Z_n, je größer also die Anfangskristalle schon sind. Für möglichst kleine Z_n und damit auch $f(Z_n)$ (also für sehr große Kristalle selbst) wird

$$e^{\frac{f(Z_n)}{RT}} = F_{min}(Z_n) \geqq 1, \text{ da } f(Z_n) \geqq 0.$$

Mithin ist $Z_{min} = e^c \cdot F_{min}(Z_n) \geqq e^c$.

Die Formel besagt, daß für T gleich unendlich $Z = 1$ ist, falls $e^c = 1$, also $c = 0$ ist. Unter diesen Umständen geht also bei genügend hoher Temperatur ein Polykristall in den Einkristall über. Damit ist gezeigt, warum gerade hochschmelzende Metalle, wie Böttcher[5]) bemerkt, zur Einkristallbildung besonders befähigt sind. Bei ihnen kann man nämlich zu genügend hohen Werten von T gelangen, bevor Schmelzen eintritt.

Diese Z-Kristalle haben nun wieder eine neue Oberflächenwärme Δw_0, die zu weiterer Keimbildung führt, so daß man zu immer weniger Kristallen gelangen kann, bis $Z = 1$; die Sammelkristallisation verläuft also ebenfalls stufenweise und man gelangt so zu dem bereits von Gürtler, Tammann u. a. ausgesprochenen Satze, daß ein Aggregat von Kristallen sich erst dann im Gleichgewicht befindet, wenn es sich in einen einzigen Kristall verwandelt hat.

Dem widerspricht die Czochralskische Annahme, daß Gußstücke, d. h. nicht bearbeitete Metalle, gar nicht rekristallisieren, doch verstehen wir dies jetzt als Reaktionsverzögerung aus bisher unbekannten Ursachen. In Wahrheit befindet sich also der nicht bearbeitete Polykristall noch nicht im Endzustand, wodurch jedoch das Czochralskische Diagramm weder an Sinn noch an Wert verliert, da sich damit nur sein ja beliebig zu wählender Nullpunkt ändern würde. Daß bei gleichzeitigem Eintreten der Verlagerungskristallisation manchmal Sammelrekristallisation unter Umständen auftritt, unter denen sie sonst ausbleibt, scheint dem Verfasser der Sinn von Masing gefundenen oben erwähnten sogenannten „sekundären Rekristallisation" zu sein, bei der besonders große Kristalle entstehen. Diese würde also als eine Art katalytischer Auslösung der Sammelrekristallisation anzusprechen sein.

Es sei noch einmal betont, daß die Thermodynamik ihrem Wesen nach über zwei Seiten der Vorgänge nicht aussagen kann und auch nicht will: Über den Reaktionsmechanismus und die Reaktionsgeschwindigkeit. So kann auch die oben abgeleitete Formel nichts über den kinetischen und zeitlichen Ablauf der in Betracht kommenden Vorgänge aussagen, sondern nur über die dabei erreichten Endzustände und die dabei stattfindenden Energieänderungen. Insbesondere soll mit der Ableitung der Kernzahl aus der Oberflächenwärme durchaus nicht bewiesen sein, daß nun die Kernbildung auch wirklich an den sich berührenden Oberflächen vor sich geht, oder daß der



Mechanismus der Oberflächenrekristallisation auf der direkten Auslösung oder Ausgleichung der „Oberflächenspannungen" beruht.

Ebensowenig soll mit der Ableitung der Keimzahl vom Grade der Bearbeitung gesagt sein, daß diese letztere in einer Gitterverlagerung beruhen muß, wenn wir auch eine solche in Analogie zu den Änderungen der Aggregatzustände als nächstliegend annehmen werden.

III. Gemischte Rekristallisation.

Die Kernzahl der Rekristallisation ist für einen um die Bearbeitungswärme w_D bearbeiteten und einen mit der Oberflächen-Rekristallisationswärme w_0 zerteilten Einkristall formal gleich, nämlich

in dem 1. Falle $Z = e^{\frac{w_D}{RT} + b}$

in dem 2. Falle $Z = e^{\frac{w_0}{RT} + c}$

und daher führen bei $w_D = w_0$ und kleinem $b - c$ beide Vorgänge zu ähnlichen Korngrößen; man kann mit anderen Worten einen bearbeiteten Kristall als ein Aggregat von sehr vielen, sehr kleinen nichtbearbeiteten Kristallen betrachten, wie Jeffries[6]) es bereits ausgesprochen hat; jedoch folgt daraus noch nicht, daß beide Zustände identisch oder auch nur auf ähnlichen Vorgängen beruhen; denn sonst könnte man ja auch das Erstarren einer Metallschmelze, Unterkühlung vorausgesetzt, ebenfalls damit als identisch betrachten.

Läßt man einen bearbeiteten Einkristall mit der Kernzahl $Z = e^{\frac{w_D}{RT} + b}$ rekristallisieren, so ist dabei die Rekristallisationswärme w_D frei geworden. Gleichzeitig hat dieser Vorgang jedoch Kornzerfall verursacht, der unter Wärmeabsorption vor sich geht, und zwar ist je nach der dabei erreichten Korngröße die Oberflächen-Rekristallisationswärme w_0 verbraucht, bei Ablauf des Vorganges also nur die Wärmemenge $w_D - \Delta w_0$ entwickelt worden. Auf Grund dieser Energiebilanz ist daher in der Kernzahlformel auch bei der Bearbeitungsrekristallisation

$$Z = e^{\frac{w_D - \Delta w_0}{RT} + b}$$

zu setzen, wobei Δw_0 meist nur die Rolle eines Korrekturgliedes spielen wird*).

Jeder Rekristallisationsvorgang eines bearbeiteten Kristalls ist also als gemischte Rekristallisation aufzufassen, wenn sich, was wohl immer der Fall ist, auch die Korngrößen dabei ändern. Beim Rekristallisieren eines bearbeiteten Einkristalls wirkt der entgegengesetzt laufende Vorgang der Kornzerteilung vermindernd auf die Wärmeentwicklung und damit auf die Kernzahl ein. Beim Rekristallisieren eines bearbeiteten Polykristalls wird das Vorzeichen von w_0 davon abhängen, ob die Endkornzahl größer oder kleiner als die Anfangskornzahl gewesen ist. Da wir aber weder darüber, noch über die Abhängigkeit von Δw_0 vom Kornradius und über den Nebeneinanderlauf der beiden Vorgänge Genaueres wissen, ist es durchaus möglich, daß die bei geringen Bearbeitungsgraden aufgetretenen Abweichungen der Kornzahlen beim Zinn und Kupfer von der einfachen Formel auf dieses Korrekturglied zurückzuführen sind.

IV. Nichtthermodynamische Einflüsse.

Über die Proportionalitätsfaktoren e^b und e^c, die als $Z_T = \infty$ definiert sind, können wir nur Aussagen machen, wenn wir den Boden der Thermodynamik verlassen. In ihm stecken außer vielleicht der chemischen Konstanten und etwa einer der Polanyischen Stoßzahl formal analogen Größe noch verschiedene nichtthermodynamische Glieder.

Wir haben nämlich nach Nernst[16]) allen Anlaß zu vermuten, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit in festen Körpern, auf der die Keimbildung letzten Endes beruht und als die wir die „reine" Rekristallisation ansehen können, immer gleich unendlich wird, wenn sich die Oberflächen unendlich nahe sind. Wir können als Bedingung bei Kristallen nach Tammann[3]) hinzufügen, daß dies aber nur für Parallelität der Gitternetzebenen der Fall sein wird, also bei nicht gitterparallelen Punkten oder Punktreihen vom Winkel abhängig ist. Daraus geht hervor, daß b im wesentlichen eine Funktion folgender drei nichtthermodynamischer Variablen sein wird (dasselbe gilt entsprechend für c):

1. des gegenseitigen Abstandes l der Kristalloberflächen bezeichnet als f (l),
2. der Menge und Verteilung z der etwa vorhandenen Tammannschen Zwischensubstanzen f (z) und
3. der bei Kristallen von der mittleren Richsung φ der Achsen zueinander abhängigen vektoriellen Abstoßungskräfte f (φ), so daß für den nicht thermodynamischen Teil von b gilt $b = f(l) + f(z) + f(\varphi)$, wobei f (l) und f (z) mit steigendem l und z wachsen. Voraussetzung für b = konst. ist also, daß sich diese drei Komponenten während des ganzen Vorganges nicht ändern. Da nun möglicherweise durch die Bearbeitung sowohl die Kristalle einander genähert, als auch nach Tammann etwa dazwischenliegende Schichten zerplatzen können, was beides beim Einsetzen der Bearbeitung die größten Unterschiede ausmachen wird, außerdem durch einseitige Bearbeitung, wie Walzen oder Ziehen f (φ) beeinflußt werden kann, so sieht man, daß b nicht unbedingt eine Konstante, sondern vom Verlauf und der Vorgeschichte abhängig sein kann; daher die für niedrige Stauchgrade besonders großen Abweichungen der Korn-

*) Bei der Kristallisation aus der Schmelze ist diese Oberflächenbildungswärme nicht zu vernachlässigen, daher versagte der Versuch Gilbs', hier die Kornzahl aus der Energiebilanz zu berechnen.

größen von der Formel. Sie kann sogar für den Fall nicht-thermodynamisch, also gewissermaßen sekundär von der Temperatur abhängig sein, wenn, wie z. B. Verfasser in seiner später zu veröffentlichenden Arbeit über die Sammelkristallisation von Wolfram gezeigt hat, die Zwischensubstanzen verdampfen oder fortreduziert und der Abstand oder die Abstoßungskräfte der Kristalle durch intermediäre Bildung eines Oxyddampfes quasi verringert werden, wodurch f (l) und f (z) sehr klein und damit e^b = min. wird. Ebenso kann sie sich ändern, wenn während der Rekristallisation ein Teil der Zwischensubstanzen beim Erhitzen auf die Rekristallisationstemperatur in die Kristallite in Lösung gehen. Auf die Bedeutung dieser Tatsache hat bereits Tammann[8]) aufmerksam gemacht. Für $f(l) + f(z) > \min$ wird das System durch die Verunreinigungen und die Kristallabstände quasi in selbständige Bezirke eingeteilt, in deren jedem der Vorgang mit der Keimzahl $Z = e^{\frac{w}{RT}}$ einmal stattfindet, und wir erkennen so die Bedeutung von e^b als Anzahl dieser Bezirke. Bei unendlicher Nähe der Kristalle, was bei genügend starker Bearbeitung immer der Fall sein wird, ist nur noch f (φ) von Einfluß, d. h. b und damit e^b ist nur um so größer, je ungünstiger die Kristalle zu einander liegen.

Schlußbemerkung: Vorstehende Ausführungen machen, wie schon eingangs bemerkt worden ist, keinen Anspruch darauf, ein endgültiges Resultat darzustellen. Sie sollen nur Anregungen geben, wie man in Verbindung mit der Thermodynamik zu weiterem Einblick in das Verhalten der Kristalle gelangen könnte. Eine endgültige Aufklärung des Mechanismus der Vorgänge ist nur mit Hilfe der Röntgen-Optik zu erwarten. Da die hier in Frage stehenden Vorgänge im Vergleich zu anderen physikalischen und chemischen Reaktionen aber sehr langsam ablaufen und gut verfolgbar sind, so wird man auch für deren Aufklärung wichtige Aufschlüsse aus dem Mechanismus der ersteren, der ihnen in wesentlichen Zügen analog zu sein scheint, erwarten dürfen. Auf diese wechselseitigen Beziehungen aufmerksam gemacht zu haben, war ein Zweck der vorliegenden Zeilen.

Zusammenfassung.

1. Nach einer Übersicht über den gegenwärtigen Stand der Frage der Rekristallisation wird die Kornbildung und das Kornwachstum als Folge eine thermodynamischen Instabilität aufgefaßt und eine darauf beruhende Klassifikation der Vorgänge vorgenommen.

2. Die bei der Kaltbearbeitung eines Kristalles auftretenden Energieänderungen werden in irreversible und reversible zerlegt, die verschiedenen Bearbeitungsgrade als eine kontinuierliche Reihe verschiedener Modifikationen angesehen, das Auftreten einer Rekristallisationswärme angenommen und die sich für das Zustandsdiagramm daraus ergebenden Folgerungen kurz erörtert.

3. Auf Grund des Boltzmannschen Wahrscheinlichkeitsprinzips wird unter Auffassung der Keimbildung als einer Wahrscheinlichkeitszahl eine Formel für die Abhängigkeit der Kernzahl eines rekristallisierten Metalls von der Temperatur und dem Bearbeitungsgrade entwickelt, die mit den Messungen Czochralskis u. a. gut übereinstimmt. (Bearbeitungsrekristallisation.)

4. Nach denselben Gesichtspunkten wird eine kontinuierliche Reihe von Modifikationen angenommen, die sich im Dispersitätsgrad unterscheiden, und eine analoge Formel für die Keimzahl bei der Sammelrekristallisation abgeleitet. (Oberflächenrekristallisation.)

5. Es wird gezeigt, daß jede Bearbeitungsrekristallisation von einer Oberflächenrekristallisation begleitet ist und daß durch entgegengesetzten oder parallelen Ablauf der beiden Vorgänge Abweichungen von der einfachen Formel zu erklären sind. (Gemischte Rekristallisation.)

6. Die Proportionalitätsfaktoren werden zu einem Teil auf nichtthermodynamische Einflüsse zurückgeführt und deren mögliche Veränderungen während des Ablaufs des Vorganges erörtert.

Die hier mitgeteilten Überlegungen sind z. T. erst in mannigfachen Gesprächen mit Herrn Dr. F. Koref zum klaren Ausdruck gelangt, dem ich für das damit bewiesene Interesse an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen möchte.

Berlin, Versuchslaboratorium der Studien-Gesellschaft für elektrische Beleuchtung m. b. H. Osram-Konzern), im Juni 1922.

(Eingelaufen: 4. Juli 1922.)

1. J. Czochralski, Z.Metgr. **8**, 1 (1916). — 2) H. C. H. Carpenter und C. F. Elam, Eng. **51**, 302 (1921). — 3) G. Tammann, Z.a.Ch. **113**, 163 (1920). — 4) G. Masing, Z.Int.Met. **12**, 457 (1920). — 5. W. Böttger, Z.El.Ch. **23**, 121 (1917). — 6) Z. Jeffries, Eng. **106**, 2748 (1918). — 7) W. Gürtler, Metallographie I, 1, S. 164 (1912). — 8) P. Bridgman, Ph.Rev. XVII, 2, 135 (1921). — 9) M. Born, Dynamik der Kristallgitter 1915 und Z.Ph. VII, 217 (1921). — 10) G. Tammannn, Kristallisieren und Schmelzen, S. 156. — 11) A. Einstein, W. **33**, 1275 (1910). — 12) P. Debye, Ph.Z. **22**, 302 (1921). — 13) M. Polanyi, Z.Ph. **1**, 337 (1920) und **3**, 31 (1920). — 14) E. Rassow und L. Velde, Z.Metgr. **12**, 369 (1920). — 15) Oberhoffer und Oertel, St. **39**, 1061 (1919). — 16) W. Nernst, Theoretische Chemie. 6. Aufl., S. 581. — G. Tammann, Z.El.Ch. **18**, 584 (1212).

EINIGES ÜBER TONERDEHYDRAT UND „ALUMINIUMSÄURE".

ZUGLEICH EINE ANTWORT AN HERRN F. GOUDRIAAN.

Von *Robert Fricke.*

In einer jüngst in den R: erschienenen Arbeit berichtet F. Goudriaan[1]) über Untersuchungen verschiedener Formen des Aluminiumhydroxydes, sowie des Systems $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot H_2O$. Zu Anfang tut er in einer recht unvollständigen Literaturzusammenstellung (nicht berücksichtigt sind u. a. die Arbeiten von Bogussky und Zaljesky[2]), Allan und Rogers[3]), Carrara und Vespignani[4]), Mahin, Ingraham und Stewart[5]), Blum[6]), Hildebrand[7]), Slade und Pollack[8]), Fricke[9]), Heyrovský[10]), Weiser[11])) die Arbeiten bisheriger Forscher über die Zusammensetzung der Aluminate in wäßriger Lösung mit allgemeinen Einwänden ab, die wichtige Punkte dieser Arbeiten (Alter der Lösung usw.) nicht berücksichtigen. Man vergleiche hierzu nur seine Kritik der Arbeiten von Noyes und Withney[12]), Slade[13]) und Hantzsch[14]) mit den Arbeiten dieser Forscher selbst, resp. auch nur der kurzen Zusammenfassung in der Arbeit von Fricke[15]).

Obwohl Herrn Goudriaan anscheinend die Darstellung und Identifizierung 2er kristallinischer Aluminate, wie $4 Na_2O - 3 Al_2O_3 - 16 H_2O$ und $4 Na_2O - Al_2O_3 - 10 H_2O$ aus Natronlauge in starkem Überschuß enthaltenden Lösungen gelang, trotzdem er die den Kristallen anhaftende, aus konzentrierter Natronlauge bestehende Mutterlauge nicht zu entfernen vermochte (Goudriaan, S. 92ff.), so rechtfertigt dies durchaus nicht das einfache kurze Abtun der Arbeiten anderer Forscher (s. o), die nachzuweisen vermochten, daß die Aluminiumsäure in wäßriger Lösung nur einbasisch auftreten kann. Denn die Gewinnung der von Goudriaan hergestellten Salze aus den Bodenkörpern seiner hochkonzentrierten und dazu noch stark inkongruenten Lösungen besagt gar nichts über das Vorkommen dieser Salze (resp. des ersten von ihnen) in irgendwie nennenswerter Menge in verdünnten Aluminatlösungen. Letzteres erscheint vielmehr nach den bisherigen Untersuchungen anderer Forscher (s. o.) ausgeschlossen, vor allem wohl deshalb, weil in Aluminatlösungen offenbar verschiedene Gleichgewichte ineinandergreifen. (Vgl. R. Fricke, l. c. S. 150.)

Als neue Errungenschaft seiner Arbeit gibt Goudriaan eine Herstellungsmethode für „une forme d'hydroxyde très remarquable et, autant que je sache, non encore décrite dans la bibliographie" an, nämlich für ein wirklich nachweisbar kristallinisches Hydroxyd mit schwach doppelbrechenden, stäbchenförmigen Teilchen, das dem von ihm nicht erwähnten, natürlich vorkommenden Hydrargillit ($Al_2O_3 - 3 H_2O$) entsprechen würde (Goudriaan, l. c. S. 85). Er vergißt aber dabei anzuführen, daß es mir vor ca. 2 Jahren schon gelang, derartige, aber kräftig doppelbrechende Kristalle von der palisadenartigen Form der Hydrargillitkristalle durch langes Lagern von $Al(OH)_3$ unter konzentrierteren Laugen (nachheriges Abfiltrieren und gründliches Auswaschen mit H_2O) darzustellen (vgl. R. Fricke, l. c. S. 142 und 143). Für die gewöhnlich als kristallinisch bezeichnete Tonerde vermochte ich in Übereinstimmung mit Ruß[16]) nachzuweisen, daß sie nicht kristallinisch ist, was auch bei Goudriaan bestätigt wird.

Daß das durch Fällen mit NH_3 gewonnene Tonerdegel in konzentrierteren Laugen stärker quillt als in verdünnteren (Goudriaan, l. c. S. 85). ist leicht erklärlich auf die größere Löslichkeit des gallertigen $Al(OH)_3$ in konzentrierteren Laugen zurückzuführen. Trotzdem dürfte Herr Goudriaan irren, wenn er annimmt, daß verdünntere Laugen für eine Umwandlung des gelartigen (auch des gewöhnlich mit „kristallinisch" bezeichneten) $Al(OH)_3$ in das wirklich kristallinische geeigneter seien als konzentrierte. Seinerzeit vermochte ich zu zeigen, daß die Alterung (so nannte ich diesen Umwandlungsprozeß) in ihrer Geschwindigkeit weitgehend der absoluten OH-Ionenkonzentration der über der Tonerde stehenden Lauge parallel geht (Fricke, l. c. S. 142 bis 144). Daß Goudriaan durch ein 2-monatiges Schütteln (!) (Goudriaan, S. 85) auch mit verdünnterer Lauge (0,5 bis 2 n) die erwünschte Umwandlung bekam, ist nicht verwunderlich.

Der kontinuierliche Übergang der metastabilen gelartigen Tonerdeform über die stabilere „kristallinische" in die stabilste, wirklich kristallisierte, den Goudriaan als erster wahrscheinlich gemacht haben will, ist bei meinen älteren Untersuchungen durch Löslichkeitsbestimmungen der verschiedenen Tonerdeformen (Fricke, l. c. S. 143), mikroskopische Untersuchungen (Polar.-Mikroskop, S. 142) und außerdem in Lösung durch die Gefrierpunktsmethode (S. 149) wohl glatt festgestellt.

Im Anschluß hieran möchte ich noch kurz auf die interessante Arbeit von J. Heyrovský[17]) über das Ionenprodukt der Aluminiumsäure zu sprechen kommen. Dieser Forscher bemühte sich, das Ionenprodukt durch Leitfähigkeits-, Potential- und Gefrierpunktsmessungen an noch nicht zerfallenen (d. h. auf 0^0 abgekühlten oder Lauge im Überschuß enthaltenden usw.) verdünnten Alkalialuminatlösungen festzustellen und fand bei diesen Lösungen für das Ionenprodukt einen wesentlich höheren Wert, als bei mit sog. „kristallinischer" Tonerde im Gleichgewicht befindlichen. (Im ersteren Falle 35×10^{-14}, im zweiten $1,5 \times 10^{-14}$, beides bei 25^0.) Er nimmt deshalb bei der Zersetzung in plausibler Weise den Übergang einer löslichen komplex-hydratisierten Aluminiumsäure, die etwa dem leicht löslichen wasserhaltigen Gel

entspreche; in das „kristallinische" $Al(OH)_3$ an, berücksichtigt aber nicht die verschiedenen Altersstufen und daraus resultierenden Löslichkeiten, die auch „kristallinisches" $Al(OH)_3$ noch annehmen kann (vgl. Fricke, l. c. S. 143), wodurch die Einstellung definitiver Gleichgewichte sehr erschwert wird.

Die Interpretierung meiner diesbezüglichen Arbeit durch Heyrovský (S. 1016), muß den Eindruck erwecken, daß ich mit der Wasserstoffelektrode in konzentrierten Aluminatlösungen das Ionenprodukt des $Al(OH)_3$ zu erfahren gesucht hätte, während ich tatsächlich, ebenso wie Heyrovský die HgO-Elektrode benutzend, über das Gleichgewicht zwischen Lauge und „kristallinischem" $Al(OH)_3$, welch letzteres in verdünnter Lösung schon bei geringem „Alter" nur minimale Löslichkeit besitzt, unter Anwendung konzentrierter Laugen arbeitete, ohne hier natürlich das Massenwirkungsgesetz anzuwenden.

Jedenfalls handelt es sich bei den Arbeiten Heyrovskýs um eine der besten bisherigen Bestimmungen des Ionenproduktes der gelösten Aluminiumsäure. Die Beweglichkeit des Aluminations bestimmte er zu 38 bei 25° und 14 bei 0°. Interessant sind auch schon an sich seine Untersuchungen über das Ammoniumaluminat. Die ebenfalls neuere Arbeit von H. B. Weiser[18]) über Aluminiumhydroxyd bestätigt meine Untersuchungen (l. c.) über die Tonerdeformen und ergänzt sie in bezug auf kolloidale Tonerde.

Zusammenfassung.

I. Die Arbeit von Goudriaan (R. **41**, [4], 82 (1922)) wird besprochen und auf einige falsche Auffassungen und ihre mangelhafte Literaturberücksichtigung hingewiesen.

II. Zu den ebenfalls über $Al(OH_3)$ handelnden interessanten Arbeiten von Heyrovský und Weiser (s. o.) wird eine kurze Notiz gegeben.

Münster i. Westf., Chemisches Institut der Universität.

(Eingelaufen: 30. Mai 1922.)

1) R. **41**, [4], 82 (1922) und Koninkl. Akad. van Wetensch., Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd., **28**, 1191 (Juli 1920). — 2) Ch.Z. **14**, 146 (1890). — 3) Am. **24**, 304 (1900). — 4) G. **302**, 55 (1900). — 5) Am.Soc. **35**, 30 (1913). — 6) Am.Soc. **35**, 1499 (1913). — 7) Am.Soc. **35**, 847 (1913). — 8) El.Ch.Z. **21**, 31 (1914). — 9) Z.El.Ch. **26**, 129 (1920). — 10) Soc. **117**, 1013 (1920). — 11) J.Ph.Chy. **24**, 505 (1920). — 12) Ph.Ch. **15**, 694 (1894). — 13) Z.El.Ch. **17**, 261 (1911). — 14) Z.a.Ch. **30**, 289 (1902). — 15) Z.El.Ch. **26**, 129 (1920). — 16) Z.a.Ch. **41**, 216 (1904). — 17) Soc. **117**, 1013 (1920). — 18) J.Ph.Chy. **24**, 505 (1920).

DIE APODIKTISCHEN URTEILE DES HERRN FRICKE.

Von *S. Aschkenasi*, Berlin.

In einer Nachschrift bei der Korrektur gelegentlich eines Literaturberichtes „Über Molekül- und Ionenhydratation" (S. 179 dieses Jahrg. dieser Zeitschrift) hat Robert Fricke zu meiner Arbeit „Über die Hydratation der Elektrolyte" (S. 167 dieses Jahrg. dieser Zeitschrift) in einer Weise Stellung genommen, die man nicht als die in der wissenschaftlichen Literatur übliche bezeichnen kann. Herr Fricke stellt lediglich Behauptungen auf, ohne irgendwelche Argumente vorbringen zu können, und ich meine, daß ein solches Verfahren nicht gerade auf Gründlichkeit und Gewissenhaftigkeit des Autors schließen läßt.

Das erste apodiktische Urteil des Herrn Fricke lautet: „Die darin an zwei Stellen vertretene Ansicht, daß nach den Versuchsresultaten von Tamann, Smits, Loomis, Biltz usw. die Hydratation der Ionen mit steigender Konzentration zunehmen, wird niemand, der mit dem Massenwirkungsgesetz vertraut ist, teilen können und ist zudem schon vor einer Reihe von Jahren von W. Biltz in einer Polemik gegen Jones, soweit das noch nötig war, gründlich abgetan worden." Das Massenwirkungsgesetz kann erst dann zur Anwendung kommen, wenn der Reaktionsmechanismus geklärt ist, und der ist ja hier gerade strittig. Auch gilt die einfache Anwendung des Massenwirkungsgesetzes nur für einphasige Systeme, während bei der Hydratation der Dampfdruck der Lösungen berücksichtigt werden muß. Im übrigen trifft es gar nicht zu, daß nach dem Massenwirkungsgesetz eine Zunahme der Hydratation bei fortschreitender Konzentration unmöglich wäre. Daß diese Ansicht von W. Biltz in einer Polemik gegen Jones „soweit das noch nötig war, gründlich abgetan worden sei", ist, wie der Vergleich mit der in Frage kommenden Literaturstelle [Ph.Ch. **40**, 214 (1902)] lehrt, eine starke Übertreibung. Zu den in der vorigen Arbeit ausgesprochenen Erwägungen möchte ich noch hinzufügen, daß auch die Hydratation des nichtdissoziierten Anteils des Elektrolyts berücksichtigt werden muß. Die Frage, was stärker hydratisiert ist, die Ionen oder der nichtdissoziierte Anteil des Elektrolyts, kann nicht ohne weiteres beantwortet werden. Auch dann müßte die Hydratation mit der Konzentration zunehmen, wenn der nichtdissoziierte Anteil stärker hydratisiert ist als die Ionen.

Nach dem zweiten apodiktischen Urteil des Herrn Fricke entbehrt die Behauptung, daß der Born-Fajanssche Modus der Ionenhydratation eine stärkere Beeinflussung des Dampfdruckes hervorrufen müßte, als tatsächlich beobachtet wird,



jeder hier erforderlichen quantitativen Begründung. Bedauerlicherweise haben die im übrigen recht bequemen apodiktischen Urteile den Nachteil, im unklaren zu lassen, ob der Kritiker das Kritisierte überhaupt verstanden hat. Andererseits ist Herr Fricke (l. c. S. 177, 2. Spalte, Z. 12 v. u.) von der Born-Fajansschen Vorstellung ausgehend in guter Konsequenz zu der Annahme gelangt, daß die Polymerisation der Wassermoleküle mit der Dipolarität der Wassermoleküle zu erklären ist. Ich beglückwünsche Herrn Fricke zu dieser ganz ausgezeichneten Folgerichtigkeit; ich muß ihn aber bitten, uns zu erklären, wie eine solche Vorstellung sich mit der kinetischen Theorie der Aggregatzustände, an der doch schließlich bei aller Primitivität etwas Wahres sein dürfte, vereinbart werden soll; es ist mir ganz unverständlich, daß ein solches mit erheblichen elektrostatischen Kräften polarisiertes System überhaupt noch flüssig sein und wie es überhaupt noch einen monomolekularen Dampfdruck haben kann.

Die rein menschliche und intellektuelle Qualifizierung des nächsten Satzes überlasse ich dem Urteil der Leser dieser Zeitschrift; der Satz lautet: „Die C. Drucker und K. Fajans unterschobene ungenügende Kenntnis der Molekularassoziation des Wassers und ihrer Folgen werden die beiden erfahrenen Forscher wohl nicht ernst nehmen". Zur Sache möchte ich bemerken, daß ich persönliche Urteile nicht gefällt habe, sondern lediglich hervorgehoben habe, daß an bestimmten zitierten Literaturstellen die Assoziation des reinen Wassers nicht berücksichtigt ist, bzw. nicht in dem von mir vorgeschlagenen Sinn berücksichtigt ist.

Das nächste apodiktische Urteil lautet: „Die von Aschkenasi geforderte Berücksichtigung der D. E. des Wassers bei den Fajansschen Berechnungen der Hydratationswärme der Elektrolyte kann nur durch ein grobes Mißverstehen verursacht sein." Ich lasse mich gern eines Besseren belehren; in diesem Fall liegen aber Grobheit und Mißverstehen ausschließlich bei Herrn Fricke.

Wenn Herr Fricke schließlich beanstandet, daß ich die Arbeit von Roth (Ph.Ch. **79**, 599) in einer vom Verfasser abweichenden Weise interpretiere, so ist die Bildung einer selbständigen Ansicht und Interpretation selbstverständlich jedermann gestattet; wenn Herr Fricke aber gleichzeitig behauptet, daß meine Interpretation weder mit Tabellen noch Text der zitierten Arbeit übereinstimmt, so ist diese Beschuldigung ohne die in solchen Fällen nötige Sorgfalt und Gewissenhaftigkeit erhoben worden. In der erwähnten Arbeit von Roth (l. c. S. 603, Tabelle) ist die von Washburn und Mc. Jones gefundene Konstanz der Dissoziationskonstanten zwischen 0,1 und 0,44 norm. Caesiumnitrat genannt; die von mir zitierten Zahlen für Kaliumnitrat finden sich ebenfalls in der Arbeit von Roth (l. c. S. 606, 1. Absatz).

Berlin W50, Bambergerstr. 4, den 27. Juni 22.

ERWIDERUNG ZU VORSTEHENDEM.

Von *R. Fricke*, Münster.

Auf die vielen persönlichen Bemerkungen von Herrn Aschkenasi einzugehen, verzichte ich gerne. Inwieweit die nur zu einem Teil seiner von mir in dieser Ztschr. (S. 179) angegriffenen Behauptungen von Herrn A. versuchten sachlichen Rechtfertigungen nach Abstrahierung der darin eingeflochtenen persönlichen Bemerkungen wirklich Rechtfertigungen sind, kann ich der Kritik der in diesem Gebiet arbeitenden Fachgenossen unter Hinweis auf die Artikel von Hern A. und mir und die in letzterem angeführten Arbeiten der verschiedensten Forscher überlassen. Die bei Roth (l. c.) mitgeteilten unsicheren Konstanzen der D. K. werden von Roth selbst als scheinbare aufgefaßt und als „Pseudokonstanz" berechnet (l. c. S. 606 und 607).

AUFRUF VON BEWERBERN UM EIN STIPENDIUM AUS DER „VAN 'T HOFF-STIFTUNG", ZUR UNTERSTÜTZUNG VON FORSCHERN AUF DEM GEBIETE DER REINEN ODER ANGEWANDTEN CHEMIE.

In Zusammenhang mit den Vorschriften der „van 't Hoff-Stiftung", gegründet am 28. Juni 1913, wird folgendes zur Kentnis der Interessenten gebracht:

Die Stiftung, welche in Amsterdam ihren Sitz hat, und deren Verwaltung bei der Königlichen Akademie der Wissenschaften beruht, hat den Zweck, jedes Jahr vor dem 1. März aus den Zinsen des Kapitals an Forscher auf dem Gebiete der reinen oder angewandten Chemie Unterstützung zu gewähren. Reflektanten haben sich vor dem dem obenerwähnten Datum vorangehenden 1. November bei der Kommission anzumelden, welche mit der Beurteilung der eingelaufenen Anfragen, sowie mit Zuerteilung der Beträge, beauftragt ist.

Diese Kommission ist zur Zeit folgendermaßen zusammengesetzt: A. F. Holleman, Vorsitzender; S. Hoogewerff, A. Smits, J. P. Wibaut, Schriftführer. Die Kommission hat die Befugnis, noch andere Mitglieder zur Mitbeurteilung der Anfragen zu ernennen, jedesmal für höchstens ein Jahr.

Die Namen derjenigen, welchen eine Unterstützung gewährt worden ist, werden öffentlich bekannt gemacht. Die betreffenden Personen werden gebeten, einige

Exemplare ihrer betreffenden Arbeiten der Kommission zuzustellen. Sie sind übrigens völlig frei in der Wahl der Form oder des Organs, worin sie die Resultate ihrer Forschungen zu veröffentlichen wünschen, wenn nur dabei mitgeteilt wird, daß die betreffenden Untersuchungen mit Unterstützung der „van 't Hoff-Stiftung angestellt worden sind.

Die für das Jahr 1923 verfügbaren Gelder belaufen sich auf ungefähr zwölfhundert Holl. Gulden. Bewerbungen sind eingeschrieben per Post, mit detaillierter Angabe des Zwecks, zu welchem die Gelder, deren Betrag ausdrücklich anzugeben ist, benutzt werden sollen, und der Gründe, aus welchen die Betreffenden auf eine Unterstützung Anspruch machen, zu richten an: Het Bestuur der Koninklyke Akademie van Wetenschappen, bestemd voor de Commissie van het „van 't Hoff-fonds", Trippenhuis, Kloveniersburgwal, te Amsterdam. Die Bewerbungen müssen vor dem 1. November 1922 eingelaufen sein und in lateinischen Buchstaben geschrieben werden.

Die Kommission der „van 't Hoff-Stiftung",
A. F. Hollemann, Vorsitzender.
J. P. Wibaut, Schriftführer.

Amsterdam, Juni 1922.

II. FERIENKURS IN REFRAKTOMETRIE UND SPEKTROSKOPIE

FÜR CHEMIKER UND MEDIZINER VOM 31. AUGUST BIS 6. SEPTEMBER 1922.

Der Kurs findet statt in der chemischen Abteilung des Pharmakologischen Instituts der Universität Jena. Die Apparate werden von der Firma Carl Zeiss, Jena zur Verfügung gestellt.

ZEITEINTEILUNG:

Donnerstag, den 31. August: 9 bis $^3/_4$10: Hirsch: Die Bedeutung optischer Untersuchungsmethoden für den Chemiker und Mediziner. 10 bis 11: Löwe: Übersicht über die Typen von Refraktometern. Teil I. 11 bis 12: Übungen mit dem Eintauchrefraktometer. 3 bis 4: Hirsch: Untersuchung von Lösungen mittels der Refraktometer. 4 bis 6: Übungen im Aufstellen einer Tabelle zum Eintauchrefraktometer.

Freitag, den 1. September: 9 bis 10: Löwe: Übersicht über die Typen von Refraktometern. Teil II. 10 bis 12: Übungen mit Abbe-, Butter- und Milchfett-Refraktometer. 3 bis 4: Hirsch: Anwendung der Refraktometer in der Nahrungsmittelchemie. 4 bis 6: Übungen mit Refraktometern.

Sonnabend, den 2. September: 9 bis 10: Hirsch: Die Spektrochemie organischer Verbindungen. 10 bis 11: Löwe: Systematische Übersicht über die technischen Interferometer. 11 bis $^1/_2$1: Übungen mit dem Pulfrichschen Refraktometer. 3 bis $^1/_2$5: Übungen und Demonstrationen.

Montag, den 4. September: 9 bis 10: Hirsch: Brechungsindex und physiologische Chemie. 10 bis 12: Übungen mit den Interferometern. 3 bis 4: Hirsch: Die Anwendung des Interferometers zu Gasuntersuchungen. 4 bis 6: Übungen mit den Interferometern.

Dienstag, den 5. September: 9 bis 10: Löwe: Die verschiedenen Typen der Spektroskope und Spektrographen. 10 bis 12: Spektroskopische Übungen. 3 bis 6: Spektroskopische Übungen.

Mittwoch, den 6. September: 9 bis 10: Löwe: Anwendungen der Spektroskopie in Chemie und Medizin. 10 bis 12: Übungen in der Photographie des Spektrums. 3 bis 6: Photographie von Absorptions-Spektren im U. V., Methode Hartley-Baly-Schaefer.

Anmeldungen zu diesem Ferienkurs sowie Anfragen über die Honorare sind zu richten an Fräulein Clara Blomeyer, Forstweg 22, Jena. Da die Zahl der Teilnehmer beschränkt ist, wird gebeten, die Anmeldungen frühzeitig zu bewirken. Privatwohnungen werden auf Wunsch nachgewiesen und belegt.

I. Ferienkurs: Jena, 26. bis 30. September 1921. Teilnehmerzahl: 64.

HOCHSCHUL- UND PERSONALNACHRICHTEN U. A.

Berlin (Landwirtschaftliche Hochschule). o. Honorarprofessor Dr. Neuberg wurde zum o. Professor ernannt.

Berlin (Physik.-Techn. Reichsanstalt). Wirkl. Geh. Oberregierungsrat Prof. Dr. Warburg wurde zum Mitglied des Kuratoriums ernannt.

Berlin (Techn. Hochschule). Prof. Dr. Schwalbe, Forstliche Hochschule Eberswalde, wurde zum Honorarprofessor ernannt. — A. o. Prof. Dr. M. Volmer-Hamburg wurde als o. Professor für physikalische Chemie berufen.

Berlin (Universität). Geh. Obermedizinalrat Prof. Dr. M. Rubner ist von seinem Lehramt zurückgetreten.

Brünn (tschechische Technische Hochschule). Ing. A. Linsbauer wurde zum a. o. Professor der chemischen Technologie ernannt.

Brüssel. Der Großindustrielle E. Solvay ist gestorben.

Dresden (Techn. Hochschule). Geh. Hofrat Dr. W. Hallwachs ist gestorben. — Geh. Prof. Dr. Ph. Lenard, Heidelberg, wurde zum Dr.-Ing. h. c. ernannt.

Freiburg (Universität). Dr. H. Lecher hat einen Ruf als planmäßiger a. o. Professor für organische Chemie erhalten.

Hamburg (Universität). Dr. H. Remy, Göttingen, hat einen Ruf als a. o. Professor für analytische Chemie als Nachfolger von Prof. Paneth erhalten.

Heidelberg (Universität). Privatdozent Dr. E. Wilke wurde zum a. o. Professor ernannt.



Karlsruhe (Techn. Hochschule). Geh. Hofrat Dr. O. Lehmann, o. Professor der Physik und früherer Direktor des Physikalischen Instituts ist gestorben. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. O. Lummer, Universität Breslau, und Kommerzienrat W. Mathiesen von Körting & Mathiesen, Leipzig, wurden zu Dr.-Ing. h. c. ernannt. — Dr. E. Zschimmer-Jena hat sich in der Abteilung für Chemie als Privatdozent habilitert.

München (Techn. Hochschule). Geh.-Rat Dr. von Linde wurde die Würde eines Dr.-Ing. h. c. verliehen.

Rom (Akademie dei Lincei). Prof. R. Willstätter, München, wurde zum auswärtigen Mitglied gewählt.

Tübingen (Universität). Prof. W. Wislicenus ist gestorben.

Ein Journal of Scientific Instruments beabsichtigt als Monatsschrift das Institute of Physics unter Mitarbeit des National-Physical Laboratory herauszugeben. Leitender Redakteur ist E. N. Rayner. Bestellungen nimmt das genannte Institut, London WC 2, Essex Street 10 entgegen. Eine vorläufige Nummer ist erschienen.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Erster Vorsitzender: Geh. Hofrat Prof. Dr. Dr.-Ing. h. c. F. Foerster, Dresden-A., Hohestraße 46.
Zweiter Vorsitzender: Geh. Hofrat Prof. Dr. Karl Elbs, Gießen, Frankfurter Straße 50.
Schatzmeister: Dr. Max Buchner, Hannover-Kleefeld, Schellingstraße 1.
Geschäftsführer: Privatdozent Dr. Fr. Hein, Leipzig, Talstraße 7, II.

Hauptversammlung 1922.

Wir verweisen auf unsere im Juliheft (Nr. 13/14, Seite 305) erfolgte Einladung und haben dazu noch folgendes nachzutragen:

A. Weitere angemeldete Vorträge, soweit uns deren Annahme noch möglich war.

22. Prof. Dr. Otto Hahn, Berlin: Eine neue Methode zum Studium der Oberfläche und Oberflächenveränderung feinverteilter Niederschläge.
23. Prof. Dr. Riesenfeld, Berlin: Über die thermische Bildung von Ozon.
24. Dr. Franz Hein, Leipzig: Über die Salznatur des Natriumäthyls; indirekte Elektrolyse des Zinkäthyls.
25. Dr. Fritz Koref, Berlin: Versuche über das Aufwachsen von Metallkristallen durch Abscheidung aus der Gasphase.
26. Geheimrat Prof. Dr. O. Warburg, Berlin-Dahlem: Über den Energieumsatz bei der Kohlensäureassimilation.
27. Prof. Dr. C. Schall, Leipzig: Über anodische Darstellung von Bleitetracetat und Silberdiacetat.
28. Prof. Dr. Robert Schwarz, Freiburg: Über die Aktivierung von Kontakt-Platin durch Röntgenstrahlen.
29. Prof. Dr. E. Cohen, Utrecht und H. R. Bruias: Eine Präzisionsmethode zur Bestimmung von Diffusiontkoeffizienten in beliebigen Lösungsmitteln.

B. Wir ersuchen nochmals dringend darum, uns die Voranmeldung zur Hauptversammlung 1922 bis spätestens den 8. August zuzusenden, da von da ab bis 25. August die Geschäftsstelle geschlossen wird, und wir wegen der anzufordernden Räumlichkeiten und wegen der gemeinschaftlichen Mahlzeiten bereits Anfang August den nötigen Überblick haben müssen.

Auf die bereits eingelaufenen Zahlungen wird die Zusendung der Sonderteilnehmerkarten der Deutschen Bunsen-Gesellschaft spätestens ab Anfang August erfolgen.

Im übrigen sei noch besonders darauf hingewiesen, daß die Gutscheine für die gemeinsamen Mahlzeiten nur als Voranzahlung zu betrachen sind, da wegen der andauernden Geldentwertung kein bindendes Abkommen mit dem Wirt getroffen werden konnte.

Bei Bestellung von Hotelquartieren wird gebeten, genau anzugeben, ob die Belegung für die Gesamtdauer der Naturforschertagung (17. bis 24. September) oder nur für die Sitzungstage der Bunsen-Gesellschaft (20. bis 22. September) gewünscht wird.

Desgleichen wird darauf aufmerksam gemacht, bei Mitanmeldung von Angehörigen vermerken zu wollen, ob diese auch an den gemeinsamen Mahlzeiten teilnehmen werden.

Anmerkung: In der Einladung des Juliheftes ist zu berichtigen, daß der Verhandlungsvortrag „Über den Stoffwechsel der Erde" nicht von Prof. Heinrich Goldschmidt, sondern von Prof. Dr. Victor Moritz Goldschmidt gehalten wird.

Zur Beachtung: Die Geschäftsstelle ist vom 8. bis 25. August geschlossen; in dieser Zeit einlaufende Korrespondenz kann daher erst nach dem 25. August beantwortet werden.



Gemäß § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen usw., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen zu erheben.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Nr. 1802. Richter, F. M. Adolf, cand. chem., Leipzig-Reudnitz, Kapellenstr. 15b, III; durch W. Böttger.

„ 1803. Rahts, Dr. W., Charlottenburg, Neue Kantstraße 15; durch F. Hein.

„ 1804. Richter, Kurt, cand. chem., Privatassistent, Leipzig, Linnéstr. 2; durch Le Blanc.

„ 1805. Gerwig, Dr. Wilhelm, Assistent a. d. Techn. Hochschule Danzig; durch Henglein

„ 1806. Lax, Ellen, Dr. phil., Berlin-Charlottenburg, Witzlebenplatz 5; durch Rose.

„ 1807. Simon, Dr. Franz, Berlin-Wilmersdorf, Landhausstr. 14; durch Riesenfeld.

„ 1808. Klement, Dr. Robert, Bernau, Kaiserstr. 7; durch Riesenfeld.

„ 1809. Beja, Moise, Berlin W, Eisenacherstr. 10; durch Riesenfeld.

„ 1810. Schwab, Georg-Maria, Berlin SW 47, Dreibundstr. 1; durch Riesenfeld.

„ 1811. Weber, Arnold, Berlin O 12, Holteistr. 19, II; durch Riesenfeld.

„ 1812. Kranepuhl, Erich, Berlin-Cöpenick, Spreestraße 1; durch Riesenfeld.

Nr. 1813. Petrich, Walther, Berlin-Steglitz, Schloßstraße 68; durch Riesenfeld.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 1855. Reihlen, Dr. Hans, Assistent am Chemischen Institut, Greifswald, Am Graben 5.

„ 1856. Makoff, Victor, stud. chem., Berlin-Wilmersdorf, Helmstedterstr. 6.

„ 1857. Stüssel, Dipl.-Ing. Rudolf, Hannover-Linden, Wittekindstr. 8.

„ 1858. Bayer, Dr., techn. Chemiker bei der Bosn. Elektrizitäts-Aktien-Gesellschaft in Jajce.

„ 1859. Wacker, Dr. Alexander, Gesellschaft für elektrochemische Industrie, G.m.b.H., München, Prinzregentenstr. 20.

„ 1860. Lembert, Dr. Max, Privatdoz. a. d. Techn Hochschule Karlsruhe i. B., Ettlingen i. B., Pforzheimer Str. 71.

Adressenänderungen.

Nr. 1649. Geißler, Dr. I., z. Z. Beuthen, Gymnasialstraße 13.

„ 1743. Rose, Dipl.-Ing. Herta, jetzt Berlin-Dahlem, Ladenburgstr. 20.

„ 1687. Ziegler, Dr. Ing. Rudolf, jetzt Seifenfabrik Gebrüder Roesler, Mühlacker (Württbg.).

„ 1575. Dede, Dr. Louis, Bad Nauheim, nördl. Verwaltungsgebäude.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Prof. Dr. Paul Askenasy, Karlsruhe (Baden). Druck von Oscar Brandstetter, Leipzig.
Verlag „Chemie", Leipzig, Nürnberger Straße 48.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE
UND ANGEWANDTE PHYSIKALISCHE CHEMIE.

Z. f. Elektroch. Bd. **28.** 1. September 1922. Nr. 17/18 (S. 363—394).

Dr. Walther Rathenau †.

„Schmerzbewegt steht auch die Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie in tiefer und aufrichtiger Trauer um das tragische Hinscheiden ihres Mitgliedes und Mitberaters ihres engeren Ausschusses, dem der Dahingegangene als einer der Gründer der Gesellschaft von 1897 bis 1906 angehörte. Sie wird das Andenken an ihn auch schon deshalb besonders in Ehren halten, weil er einer der Pioniere auf dem Gebiete der angewandten Elektrochemie und Elektrothermie war."

Diese Worte des ersten Vorsitzenden der Deutschen Bunsen-Gesellschaft mögen den Nachruf einleiten, der Rathenaus Wirken in der Elektrochemie schildern soll. Wenn ein so universell begabter Mensch dahingeht, kann kein Nachruf ihm gerecht werden, der nur eine Seite seines vielfältigen Schaffens zum Gegenstand nimmt. Aber daß Walther Rathenau, Großindustrieller und Philosoph, Ingenieur und Staatsmann, Aesthet und Finanzier, auch auf dem abseitigen Felde der Elektrochemie etwas bedeutet hat, ist an sich schon eine Anerkennung der Universalität seines Geistes.

Walther Rathenau ist als Ingenier aus der Elektrochemie hervorgegangen. Nach dem Studium der wissenschaftlichen Grundlagen bei Kundt (Experimentalphysik), Helmholtz (mathematische Physik), Hofmann (Chemie) promovierte er in Berlin 1889, 22 Jahre alt, mit einem rein physikalischen Thema. Alsdann traf er seine spezielle Berufswahl: Elektrotechnik, insbesondere Elektrochemie. Offenbar hat auch er den Reiz stark empfunden, den ein noch unentwickeltes Grenzgebiet auf begabte Menschen ausübt. Daneben sprachen noch industrielle Zukunftspläne mit. In einem selbstskizzierten „Lebenslauf" bemerkt er dazu: „Dieser Zweig der Elektrizitätsanwendung war im Enstehen; es war der einzige, auf den die Unternehmungen meines Vaters noch nicht die Hand gelegt hatten." Als Spezialausbildung wurde daher ein Jahr polytechnischer Studien in München (Maschinenbau, Chemie) angeschlossen. Dann trat er, wohlvorbereitet, als technischer Beamter der Aluminium A-G. Neuhausen, Schweiz, in die elektrochemische Praxis. Die elektrothermische Aluminiumgewinnung war damals noch, abgesehen von der Kupferelektrolyse, das einzige elektrochemische Verfahren, das in größerem Stile in die Technik Eingang gefunden hatte. In Neuhausen fand der junge Elektrochemiker das Vorbild eines technisch hochstehenden Betriebes, und zugleich die Hilfsmittel, eigene Probleme anzugreifen.

Alsbald wandte er sich der Aufgabe zu, in technischem Maßstabe Chloralkalien mittels Elektrolyse zu zersetzen. Dieser Prozeß war im Laboratorium längst studiert; aber es kam darauf an, ihn apparativ für den Großbetrieb auszugestalten, Materialien und Anordnungen zu finden, die den Angriffen des Chlorgases und der Lauge auf die Dauer standhalten konnten — bei dem damaligen Stande der Technik und Materialkunde und der geringen Auswahl an Stoffen keine einfache Aufgabe. Daß sie lösbar sei, hat Rathenau durch das von ihm ausgearbeitete Verfahren bewiesen. Wesentlich daran war zunächst die Konstruktion eines neuen, technisch glänzend durchdachten Diaphragmenkastens (D.R.P. 78732), ein Resultat der Neuhausener Vorarbeiten und Anregungen. 1893 konnte mit Hilfe interessierter Kreise eine Gesellschaft gegründet werden, um sein Verfahren zu verwerten: „Elektrochemische Werke G. m. b. H.". Rathenau übernahm die Leitung und erbaute in Bitterfeld, das mit Weitblick gewählt wurde, weil es als Zentrum der Braunkohlengewinnung billige Dampfkraft versprach, für die damaligen Verhältnisse bedeutende Anlagen auf einem Areal von 12000 qm (Anfang 1894 war der größte Teil schon bebaut, die Belegschaft betrug damals 300 Mann). Der Bedeutung des Energiefaktors für die Rentabilität des Prozesses entsprach es auch, daß in Rheinfelden, wo die Ausnutzung der neu erschlossenen Wasserkraft niedrige Stromkosten gewährte, eine weitere Anlage erbaut wurde, zumal dort vorhandene Sole auch ein billiges Ausgangsmaterial bot. Die beiden Werke arbeiteten zunächst getrennt, aber mit Repartierung der Gewinne; erst 1898 erfolgte ihr Zusammenschluß. Im Anschluß an Rheinfelden wurden Werke in Polen und Südfrankreich errichtet. Es ist selbstverständlich, daß der Ausbau im Anfang große technische Schwierigkeiten zeitigte. So stellte sich z. B. unerwartet ein hoher Kohlensäuregehalt des Chlorgases ein, der bei der Bildung des Chlorkalkes von sehr ungünstigem Finfluß war und durch Steigerung der Chlorausbeute zurückgedrängt wurde. Rathenaus damalige Mitarbeiter wissen noch zu schildern, wie er, wenn die Arbeiter vor den Chlordämpfen flüchteten, selbst im Betriebe Hand angelegt und mit größter Energie Tage und Nächte gearbeitet hat, um der Schwierigkeiten Herr zu werden.

War mit der Ausbildung des elektrochemischen Chloralkali-Verfahrens einmal der Grundstein zu einer elektrochemischen Industrie gelegt, so kam es jetzt darauf an, diese Basis

zu verbreitern, um sie auch kommerziell tragfähig zu machen. Um diese Zeit waren die Laboratoriumsversuche Moissans mit dem elektrischen Schmelzofen der Öffentlichkeit übergeben worden, und damit neue Grundlagen für den Ausbau elektrometallurgischer Prozesse. Rathenau griff die Versuche sofort auf und suchte sie in die Praxis umzusetzen. Bitterfeld und Rheinfelden haben als erste Werke in Deutschland mit dem von ihm erfundenen Ofen (D.R.P. 86226 von 1895 und 99232 von 1896), der dann als „Rathenau-Ofen" in die Lehrbücher übergegangen und der Typus aller späteren geworden ist, die Herstellung von Calcium-Carbid fabrikationsmäßig aufgenommen und in großem Umfange ausgeübt. Daran schloß sich die elektrochemische Gewinnung von metallischem Magnesium aus Karnallit, Natrium aus Ätznatron, metallischem Calcium aus Chlorcalcium, Chrom und Ferro-Silicium. Interessant war dabei die Verwendung einer Oberflächen-Kathode bei der Abscheidung von Natrium und Calcium.

Diese Aufgaben haben Walther Rathenau 7 Jahre lang beschäftigt und in der kleinen Fabrikstadt Bitterfeld festgehalten. Die Kraftzentrale war auf 6 Dampfmaschinen von je 600 PS angewachsen, die Schornsteine rauchten, die Unternehmungen begannen zu prosperieren. Da erging 1899 an ihn der Ruf seines Vaters, in das Direktorium der A. E. G. einzutreten, wo sich ihm ein größerer Wirkungskreis eröffnete. Die technische Leitung der Chloralkali-Zersetzung, der Magnesium- und Natrium-Fabrikation wurde von der „Chemische Fabrik Griesheim-Elektron" übernommen, die im Jahre 1894 ebenfalls in Bitterfeld festen Fuß gefaßt und unter Leitung Stroofs eine große Anlage für Alkali-Elektrolyse errichtet hatte. Der übrige Teil der Elektrochemischen Werke wandte sich anderen chemischen Fabrikationen zu, doch behielt Rathenau noch die Leitung bis 1902. In diesem Jahre schied er aus dem Vorstand aus, hat sich aber auch weiterhin als Delegierter des Aufsichtsrates lebhaft für die Weiterentwicklung der neuen Betriebe und für die an die „Chemische Fabrik Griesheim-Elektron" verpachteten Chloralkali-Anlagen interessiert. Erst im Jahre 1920, als die Chloralkali-Anlagen in dem Besitz der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron und die Geschäftsanteile der elektrochemischen Werke G. m. b. H. an die Interessengemeinschaft der Anilin-Fabriken übergingen, schied Rathenau gleichzeitig mit seinen Kollegen aus dem Aufsichtsrat dieser Gesellschaft aus. Die Periode seiner ausübenden Ingenieurtätigkeit in der Elektrochemie ist aber bereits mit dem Jahre 1902 beendet, hat also etwa 10 Jahre gedauert.

Als Ingenieur im besten Sinne des Wortes hat er während dieser Zeit sein Ingenium dazu angewendet, die Technik selbst, ihre Verfahren und Hilfsmittel auf eine höhere Stufe zu bringen und neue, bis dahin im großen noch nicht hergestellte Produkte zu erzeugen. In den späteren Jahren seines Lebens ist die praktische Ingenieurtätigkeit naturgemäß in den Hintergrund getreten, nicht aber der Ingenieurgeist in ihm. Hierfür gibt er selbst den untrüglichen Beweis in seinen Schriften und Reden, wenn er Bilder oder Vorgänge aus der Technik dazu verwendet, um Gedankengänge aus ganz andersartigen Gebieten dem Verständnis näherzubringen. Es hat zahlreiche Ingenieur-Schriftsteller vor ihm gegeben, aber keinen, dem sich, wie ihm, Gedanken unmittelbar in der Sprache und Anschauung des Ingenieurs geformt haben. Darum ist die Gesamtausgabe seiner Werke zugleich eine unvergängliche Erinnerung an den

Ingenieur Walther Rathenau.

Dr. K. Norden.

BEMERKUNG ZU DER NOTIZ DES HERRN ROBERT FRICKE ÜBER „DAS REIBEN DER GEFÄSSWAND MIT DEM GLASSTABE".

Von *L. Dede.*

R. Fricke gibt in einer Notiz (S. 244 dieses Jahrgangs dieser Zeitschrift) für das beschleunigte Eintreten einer Kristallisation durch Reiben der Gefäßwand mit einem Glasstabe eine Erklärung, die wohl kaum die Wirklichkeit trifft.

Daß bei anhaltendem Reiben einer Glaswand mit einem Glasstabe schließlich Glas abgerieben wird, das sich zu Boden setzt, dürfte wohl keinem Chemiker etwas Neues sein. Allein aus dieser einen Tatsache aber zu folgern, daß diese losgelösten Teilchen die Ursache der beschleunigten Krystallisation bilden, dürfte doch zu weit führen. Nach dieser Auffassung bleibt es völlig unerklärlich, wie z. B. die Kristallisation herbeigeführt wird entweder durch schnelles Rühren ohne Gefäßberührung wie beim Ausrühren von $MgNH_4PO_4$-Fällungen, die sich übrigens für derartige Studien besonders gut eignen, oder durch schnelles Rühren mit einem mit weichem Gummi überzogenen Glasstabe, wobei bei gelegentlicher, auch ganz leichter Berührung — oft nur ein Betupfen! — der Gefäßwand mit dem Gummi an den Berührungsstellen die Kristallisation einsetzt und die Kristalle dort so fest haften, daß bald jede Berührungsstelle durch die ausgeschiedenen Kristalle sichtbar wird; oft kann man sogar die Struktur des Gummis erkennen.

Daß die Ursache in einer „mechanischen Erschütterung" der Flüssigkeitsteilchen zu suchen ist, erscheint allerdings auch mir wenig plausibel; möglicherweise haben wir es aber mit einem elektrostatischen Vorgange zu tun. Dafür spricht



wenigstens, daß die Gefäßwand auf ein Reiben mit Gummiwischer leichter reagiert als auf ein Reiben mit Glasstab, ferner der Ausfall der folgenden Versuche:

1. Eine sehr verdünnte Lösung von $MgSO_4$ und Na_2HPO_4 wurde in der Kälte mit NH_3 versetzt; sofort nach Zusatz des NH_3 mit dem Gummiwischer auf die Gefäßwand gezeichnete Figuren erschienen bald weiß infolge Anhäufung von Kriställchen.

2. Bei der gleichen Lösung wie 1. wurde die Gefäßwand vor Zusatz von NH_3 sowohl mit einem Glasstabe als auch mit einem Gummiwischer gerieben, dann etwa 10 Minuten gewartet und dann NH_3 zugegeben. Die Lösung trübt sich erst nach erneutem Rühren mit Gummiwischer, wobei die Ausscheidungen an den jetzt erfolgten Berührungsstellen erschienen, während die Stellen, an denen vor dem NH_3-Zusatze die Gefäßwand gerieben wurde, unsichtbar bzw. unverändert blieben.

3. In die gleiche Lösung wie 1. wurde unmittelbar nach dem NH_3-Zusatze ein mit einem Leder stark geriebener Glasstab eingetaucht und damit nur so viel und ohne die Gefäßwand zu berühren langsam gerührt, als zur Durchmischung notwendig war. Die Lösung trübte sich bald, und der Glasstab war mit feinen Kristallen bedeckt, die so fest hafteten, daß er sich rauh anfühlte, während die Gefäßwand glatt geblieben war.

Ich möchte jedoch auf Grund dieser wenigen Versuchsergebnisse noch keine endgültigen Schlüsse ziehen. Jedenfalls erscheint die Erklärung des Herrn Fricke mit Rücksicht auf die Beobachtungen im Laboratorium und auf den Mangel einer jeden Beweisführung doch recht unwahrscheinlich.

Bad Nauheim, Hessisches Institut für Quellenforschung.

(Eingelaufen: 24. August 1922.)

ERWIDERUNG ZU VORSTEHENDEM.

Von *Robert Fricke*, Münster i. W.

Zu meiner Freude hat die kleine anspruchslose Notiz über das Reiben der Gefäßwand mit dem Glasstabe in Heft 5 dieser Zeitschrift bei Herrn Louis Dede solches Interesse erregt, daß er sie sogar einer Polemik würdigt. Leider muß ich ihm aber mitteilen, daß er sich seine Arbeit in dieser Form hätte sparen können, wenn er einen Elementarbegriff der Kolloidchemie folgerichtig anzuwenden verstanden hätte. Denn da, worauf ich in der betr. Notiz aufmerksam machte, beim Reiben der Gefäßwand mit dem Glasstabe eine relativ haltbare Suspension von sehr feinen Glasteilchen entsteht, so herrscht die Wahrscheinlichkeit $\frac{\infty}{1}$, daß dies Dispersoid auch, wie andere, eine elektrische Ladung besitzt[1]). Es ist genügend bekannt, daß die elektrische Ladung von Kolloiden für ihr ganzes Verhalten, vor allem auch ihre Keimwirkung von maßgebender Bedeutung ist. Und wenn auch die „elektrostatische" Deutung seiner unter einem Leiter 2. Klasse vorgenommenen Versuche durch Herrn Louis Dede mindestens sehr sonderbar erscheint, so herrscht doch nicht der geringste Zweifel, daß kapillarelektrische neben den gitterelektrischen Kräften bei Kristallisationen eine wichtige Rolle spielen müssen. Wenn uns also Herr Louis Dede zeigt, daß ein elektrisch geladener Glasstab beim Eintauchen in die Elektrolytflüssigkeit als eine Art Kristallisationszentrum dient, so kann ich darin lediglich eine Stütze meiner Auffassung sehen.

Weiterhin scheine ich Herrn Dede besonders daran erinnern zu müssen, daß in übersättigte Lösungen hineinfallende kleine Stäubchen verschiedenster Herkunft fördernd auf die Auskristallisation wirken. Auch scharfkantige Glasteilchen machen hier keine Ausnahme.

Daß sich das Studium von $MgNH_4PO_4$-Fällungen zur Untersuchung dieser Frage besonders gut eignet, möchte ich aus dem Grunde in Frage stellen, weil dieser Niederschlag relativ sehr leicht herauskommt. Eine Fällung von Kaliumbitartrat, besonders aber von Crotonaldehyd und einigen anderen Aldehyden mit Diurethylhydroresorzin sind nach meinen Erfahrungen wesentlich geeigneter.

Dem von Herrn Louis Dede so protegierten Gummiwischer möchte ich absolut nicht zu nahe treten. Ich bezweifle nach eigenen Erfahrungen garnicht, daß auch er u. U. vorzügliche Dienste leistet. Daß auch der Gummi oberflächenelektrische Erscheinungen, wenn auch kaum eine Suspension hervorzubringen vermag, bedarf wohl keiner besonderen Erwähnung.

„Daß bei anhaltendem Reiben einer Gefäßwand mit dem Glasstabe schließlich Glas abgerieben wird", dürfte allerdings wohl keinem Chemiker etwas Neues sein, daß aber Glas hierbei sofort und (vor allem bei Verwendung eines stumpfen Glasstabes) so fein verteilt sich loslöst, daß es bald eine sichtbare Suspension bildet, die erst nach Stunden ganz zu Boden fällt, war selbst Herrn Louis Dede, als ich vor ca. 3/4 Jahr mit ihm darüber sprach, unbekannt.

Um sich darüber zu orientieren, wie die Kristallisation durch schnelles Rühren ohne Gefäßberührung gefördert wird, kann ich Herrn Louis Dede die Lektüre der grundlegenden Arbeiten von Zsigmondy über Koagulation und Teilchenattraktion und über die Keimmethode nicht genug empfehlen. Auch in einer Arbeit von mir in dieser Zeit-

schrift[2]) befindet sich ein bescheidener Beitrag zu dieser Frage.

Münster i./W., Chemisches Institut der Universität, den 31. VIII. 22.

1) In einer für die Kolloidzeitschrift im Druck befindlichen kleineren Arbeit, in der ich Stabilität, Reaktion Teilchengröße und -form Kataphorese usw. dieser Suspension untersucht habe, konnte ich zeigen, daß es sich, wie zu erwarten, um eine negativ geladene Suspension handelt. — 2) Z.El.Ch. **26**, 129 (1920).

BEITRÄGE ZUR CHROMATELEKTROLYSE MIT DIAPHRAGMA.

Von *A. Lottermoser* und *Kurt Falk.*

Zuerst hat Häußermann[1]) auf elektrolytischem Wege mit Diaphragma Bichromat aus Chromat an einer unangreifbaren Elektrode dargestellt. Später haben dann E. Müller und Sauer[2]) eingehend die Vorgänge bei dieser Elektrolyse untersucht, die anodischen und kathodischen Stromausbeuten ermittelt und durch die Reaktionen an den Elektroden und die verschiedene Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen erklärt.

Im Anschlusse an diese Untersuchungen ist die folgende Arbeit entstanden, deren Resultate die von Müller und Sauer gefundenen bestätigt, erweitert und zeigt, auf welchem Wege man die besten Ausbeuten an Bichromat und Alkali erhält.

Die von Erich Müller begründete Theorie, die hier in etwas veränderter Form gegeben werden soll, ist die folgende: Man denke sich (Fall 1) einen Trog mit einer Lösung von Natriumchromat gefüllt und diese Lösung durch ein unendlich dünnes Diaphragma, also eigentlich nur durch eine gedachte Grenzfläche in zwei Teile geteilt, den Anodenraum mit der Anode und den Kathodenraum mit der Kathode. Es soll nun in der unendlich kleinen Zeit dt die unendlich kleine Strommenge de geflossen sein, welche an Kathode und Anode je da Äquivalente Na^+ bzw. CrO_4^{--} entladen haben soll, es sei ferner m die Überführungszahl des Na_2CrO_4; bezeichnet man endlich die verschwindenden Äquivalente mit dem Zeichen —, die hinzukommenden mit dem Zeichen +, so ergibt sich folgende Bilanz:

Im Anodenraume:

— da Äquiv. CrO_4^{--} durch Entladung

+ m · da Äquiv. CrO_4^{--} } durch Wanderung
—(1—m) da Äquiv. Na^+ } durch Wanderung

Sa —(1—m) da Äquiv. Na_2CrO_4

Die entladenen da Äquiv. CrO_4^{--}, also da · CrO_4 geben aber: da Äquiv. CrO_3 und da Äquiv. O; und die da Äquiv. CrO_3 geben mit da Äquiv. CrO_4^{--} da Äquiv. $Cr_2O_7^{--}$.

Es verschwinden also aus dem Anodenraum im ganzen (2 — m) da Äquiv. Na_2CrO_4 und es entstehen da Äquiv. $Na_2Cr_2O_7$. Die Stromausbeute an $Na_2Cr_2O_7$ ist 100 %.

Im Kathodenraum:

— da Äquiv. Na^+ durch Entladung

+ (1 — m) da Äquiv. Na^+ } durch Wanderung
— m da Äquiv. CrO_4^{--} } durch Wanderung

Sa — m da Äquiv. Na_2CrO_4

Die entladenen da Äquiv. Na geben aber mit H_2O: da Äquiv. Na OH und ebensoviel H.

Es verschwinden also aus dem Kathodenraume m · da Äquiv. Na_2CrO_4 und es entstehen da Äquiv. NaOH, die Ausbeute an NaOH beträgt also 100 %.

Diese Verhältnisse ändern sich nun sofort, da ja NaOH auch am Stromtransport sich beteiligt, in dem Maße, in welchem seine Konzentration wächst, und zwar besonders stark, weil die OH^- eine viel höhere Wanderungsgeschwindigkeit als die CrO_4^{--} besitzen, ein Umstand, der sich in der hohen Überführungszahl des NaOH ausdrückt. Jedenfalls wird schließlich wenigstens theoretisch ein Zustand eintreten, bei dem Na_2CrO_4 ganz aus dem Kathodenraum verschwunden sein wird und durch NaOH ersetzt worden ist. Betrachten wir diesen Grenzfall (Fall 2), in dem also im Kathodenraume NaOH, im Anodenraume Na_2CrO_4 enthalten ist, so ergeben sich folgende Verhältnisse, wenn wir wieder die unendlich kleine Zeit dt betrachten und die Überführungszahl für die NaOH gleich n setzen.

Im Anodenraume:

— da Äquiv. CrO_4^{--} durch Entladung

+ n da Äquiv. OH^- } durch Wanderung
—(1—n) da Äquiv. Na^+ } durch Wanderung

Die entladenen da Äquiv. CrO_4^{--} hinterlassen ebensoviel also da Äquiv. Na^+, von denen (1 — n) da Äquiv. auswandern. Es bleiben also n da Na^+ übrig, welche mit n da OH^-: n da NaOH geben. Aus den entladenen da Äquiv. CrO_4 entstehen mit da Äquiv. Na_2CrO_4 da Äquiv. $Na_2Cr_2O_7$ und da Äquiv. O · n da Äquiv. NaOH führen aber ebensoviel also n da Aquiv. $Na_2Cr_2O_7$ in n da Äquiv. Na_2CrO_4 über, so daß nur (1 — n) da Äquiv. $Na_2Cr_2O_7$ übrigbleiben und (2 — n) da Äquiv. Na_2CrO_4 aus dem Anodenraume verschwinden. Die Stromausbeute an $Na_2Cr_2O_7$ beträgt also in diesem Falle nur (1 — n) 100 %.

Im Kathodenraume:

— da Äquiv. Na^+ durch Entladung

+ (1 — n) da Äquiv. Na^+ } durch Wanderung
— n da Äquiv. OH^- } durch Wanderung

Sa — n da Äquiv. NaOH

Aus den entladenen da Äquiv. Na^+ entstehen mit H_2O da Äquiv. NaOH und da Äquiv. H, so daß also im ganzen (1 — n) da Äquiv. NaOH sich neu gebildet haben. Danach ist die kathodische Stromausbeute an NaOH (1 — n) · 100 %.

Geht man also von einer Lösung von Na_2CrO_4 in Anoden- und Kathodenraum aus, so muß die anodische und kathodische Ausbeute von 100 %

im Anfange bis auf schließlich $(1-n) \cdot 100\,\%$ in beiden Räumen abfallen.

Die hier entwickelte Überlegung würde natürlich nur dann zutreffen, wenn wirklich zwischen Kathoden- und Anodenraum nur eine Grenzfläche vorhanden ist, wenn man also ein dem Glockenverfahren analoges auf diese Verhältnisse übertragen würde. Wendet man dagegen ein reelles Diaphragma an, so muß man dasselbe mit seinen Poren als besonderen Mittelraum mit in Rechnung ziehen, und man kann drei verschiedene Fälle in Betracht ziehen: 1. Kathoden-, Mittel- und Anodenraum sind mit der gleichen Chromatlösung gefüllt. 2. Anoden- und Mittelraum sind mit der gleichen Chromatlösung, Kathodenraum ist mit NaOH gefüllt. 3. Nur der Anodenraum ist mit Chromatlösung, Mittel- und Kathodenraum sind mit der gleichen Natronlauge gefüllt.

Es ist wohl ohne weiteres zu übersehen, daß die Ausbeute- und Wanderungsverhältnisse in Kathoden- und Anodenraum in der unendlich kleinen Zeit dt bei 1 und 3 die gleichen sein müssen, wie sie sich bei Annahme einer gedachten Grenzfläche zwischen Anoden- und Kathodenraum (Fall 1 bzw. 2) ergeben haben; denn eine Konzentrationsänderung im Diaphragmenraume tritt in diesen Fällen nicht ein. Anders liegen die Verhältnisse aber bei Fall 2 mit Diaphragma. Im Anodenraume haben wir die Vorgänge wie in dem Fall 1) ohne oder mit Diaphragma, im Kathodenraume die Vorgänge wie in dem Fall 2) ohne Diaphragma und Fall 3) mit Diaphragma, also eine anodische Stromausbeute an $Na_2Cr_2O_7$ von $100\,\%$ und eine kathodische Stromausbeute von $(1-n)\ 100\,\%$.

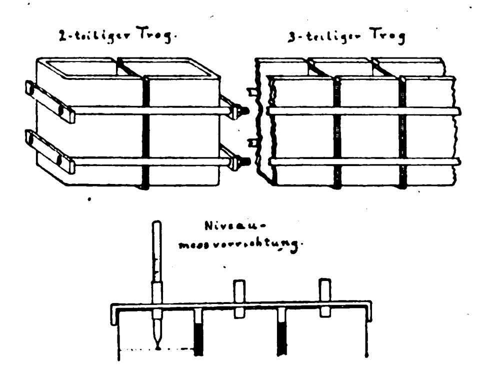
Im Diaphragmenraume treten folgende Änderungen ein. Alles, was in den Anoden- bzw. Kathodenraum durch Wanderung hinzukommt, stammt aus dem Diaphragmenraume, ist hier also als negativ zu buchen, und alles was aus Anoden- und Kathodenraum auswandert, geht als positiv in den Diaphragmenraum. Hiernach haben wir hier:

$$\begin{array}{lll} -\,m \cdot \text{da Äquiv.} & CrO_4^{--} & \\ +\,(1-m)\ \text{da Äquiv.} & Na^+ & \left.\right\} = (n-m)\ \text{da Äqu. } Na^+ \\ -\,(1-n)\ \text{da Äquiv.} & Na^+ & \\ +\,n \cdot \text{da Äquiv.} & OH^- & \end{array}$$

Die m da ausgewanderten CrO_4^{--} hinterlassen natürlich m da Äquiv. Na^+, zu denen noch $(n-m)$ da Äquiv. Na^+ hinzukommen. Es bilden sich also im Diaphragmenraume neu $n \cdot$ da Äquiv. NaOH, das ist aber, da $n > 0{,}5$, mehr als im Kathodenraum neu entstehen.

Besteht der gesamte Elektrolyt nur aus Na_2CrO_4-Lösung, so liegen die Einzelstadien der Elektrolyse offenbar zwischen den beiden Grenzfällen Na_2CrO_4/Na_2CrO_4 und $Na_2CrO_4/NaOH$, und die kathodische und anodische Stromausbeute muß von anfänglich $100\,\%$ bis auf schließlich $(1-n) \cdot 100\,\%$ sinken. Dieses Abfallen der Stromausbeuten wird um so schneller vor sich gehen, je kleiner der Diaphragmenraum und je kleiner die Konzentration der Na_2CrO_4-Lösung ist.

Die Anordnung unserer Versuche geschah folgendermaßen: Den Hauptbestandteil der Elektrolysierzelle bildeten zwei gleichgroße, oben und an der einen Seite offene Glasgefäße ($12 \times 4{,}5 \times 5{,}5$ cm), deren seitliche Schliffkanten gut aufeinander paßten, ferner ein drittes auf beiden Seiten offenes und dort abgeschliffenes Mittelstück ($12 \times 4{,}0 \times 5{,}5$ cm), das zwischen die beiden ersten eingesetzt werden konnte. Durch Zwischenschalten einer bzw. zweier Diaphragmenplatten aus porösem Porzellan, die am Rande mit aufgeklebten Streifen aus aufgeschnittenem Gummischlauch zur Dichtung versehen waren, ließ sich ein Trog mit zwei bzw. drei Räumen zusammensetzen. Zusammengehalten und gepreßt wurde das Ganze durch zwei Rahmen. Die Anordnung wird durch die beigegebene Zeichnung klar[3]).



Die Diaphragmen wurden an den zwei Längs- und einer Schmalkante ungefähr 1,5 cm breit paraffiniert, an der oberen Schmalseite dagegen so weit, daß die paraffinierte Fläche bis unter die Flüssigkeitsoberfläche reichte, damit das Ecoulement und das Hochsteigen der Lösung infolge Kapillarwirkung der Diaphragmen vermieden würde.

Als Anode wurde bei allen Versuchen ein dünnes Platinblech $5{,}6 \times 4{,}1$ cm, als Kathode ein ebensogroßes Eisenblech verwendet.

Um die Temperatur während der Versuchsdauer möglichst konstant zu halten, wurde der Trog in ein Gefäß mit fließendem Kühlwasser gesetzt und außerdem der Elektrolyt von innen durch zwei doppel- bezw. dreifach-U-förmige Wasserrohre gekühlt.

Mit Glasrührern wurde stets der Katholyt und der Anolyt gerührt, bei einem Versuche auch der Mittelraum.

Da sich im Verlaufe der Elektrolyse durch Elektoosmose Niveaudifferenzen einstellten, indem sich der Flüssigkeitsspiegel des Anolyten senkte, der des Katholyten hob, so wurden diese Oberflächen- und damit auch Volumverschiebungen mit

Hilfe des folgenden Apparates gemessen. Ein Streifen aus starkem Messingblech wurde der Länge nach über den elektrolytischen Trog gelegt und an seinen Enden mit zwei Laschen festgehalten. Er war mit drei über den Mitten der Einzelabteile des Troges liegenden Durchbohrungen versehen, durch welche die in kurzen geschlitzten Führungsrohren, mit Millimeterteilung versehenen Glasstäbe einander parallel verschiebbar waren. Die Glasstäbe waren unten zu feinen Spitzen ausgezogen. Der Augenblick der Berührung der Spitzen mit der Flüssigkeitsoberfläche ließ sich sehr gut beobachten infolge des starken kapillaren Ansteigens der Flüssigkeit an denselben. Man kann so Änderungen der Oberfläche auf ungefähr 0,3 mm genau bestimmen.

Mit Hilfe dieser Einrichtung wurden zuerst die Tröge mit eingesetzter Kühlung, den Rührern und Elektroden auf die Änderungen der Volumina und der dadurch hervorgerufenen Niveauverschiebungen geeicht. Zu diesem Zwecke wurden die zwei bzw. drei Abteile mit Wasser zu gleicher Höhe gefüllt und, nachdem sich die Diaphragmen vollgesaugt hatten, die Hebung bzw. Senkung der Flüssigkeitsoberflächen nach Zugabe bzw. Entnahme einer bestimmten Wassermenge bestimmt. Auf diese Weise wurde für den zweiteiligen Trog ermittelt, daß 1 mm Niveauverschiebung des Anolyten einer Volumänderung von 2,7 ccm, des Katholyten von 2,8 ccm entsprach. Bei dem dreiteiligen Trog waren die entsprechenden Werte für den Anolyten 2,2 ccm, im Mittelraume 2,1 ccm und beim Katholyten 2,1 ccm. Bei jeder Probenahme, welche über 2 ccm betrug, wurden auf diese Weise aus der jeweiligen Oberflächenänderung die Volumabnahme und damit das verbliebene Volum bestimmt. Dabei wurde stets zur besseren Beobachtung die Rührung vor der Messung abgestellt.

Als analytische Methoden wurden die folgenden angewendet. Die Bestimmung des Bichromates bzw. noch höherer Chromate bis zu freier Chromsäure geschah mit $^1/_{10}$ n-NaOH und Phenolphtalein als Indicator, wobei als Neutralpunkt eine fünf Minuten bleibende schwach orange Färbung angenommen wurde. Durch Probetitrationen von Natriumchromatlösungen von bekanntem CrO_3-Gehalt wurde die Zuverlässigkeit der Methode erwiesen. Zu beachten war dabei, daß eine Natriumchromatlösung infolge Hydrolyse selbst alkalisch reagiert, und daß die Hydrolyse mit wachsender Verdünnung ansteigt. Es wurden daher 2 ccm der zur Elektrolyse verwendeten Chromatlösung auf etwa dasselbe Volum verdünnt, welches wir 2 ccm des Elektrolyten bei den Einzelbestimmungen während der Elektrolyse gaben. Die Bestimmung der Alkalität erfolgte dann mit $^1/_{10}$ n-HCl, indem davon ein gemessener Überschuß zugesetzt wurde, der dann mit $^1/_{10}$ n-NaOH nach der Methode der Bichromatbestimmung zurücktitriert wurde. Die Ergebnisse der Alkalitätsbestimmungen wurden dann bei den Bichromatanalysen in Rechnung gesetzt.

Die Bestimmung des NaOH bei Abwesenheit von Chromat erfolgte mit $^1/_{10}$ n-HCl und Methylorange als Indicator. Bei Anwesenheit von Chromat wurde die oben beschriebene Methode angewendet. Durch Probetitration von Na_2CrO_4-Lösungen mit bekanntem NaOH-Gehalte wurde die Brauchbarkeit der Methode erwiesen.

Als Chromat wurde ein dreimal umkristallisiertes Salz verwendet. Wir stellten von diesem eine konzentrierte Lösung her, deren Gehalt an CrO_3 mit $Na_2S_2O_3$ ermittelt wurde. Diese wurde zu einer 2-molaren Lösung verdünnt, deren Alkalität nach der oben beschriebenen Methode ermittelt wurde (1 ccm = 0,000112 Äquiv. OH^-). Für einige Versuche wurde sie mit einer $Na_2Cr_2O_7$-Lösung bzw. CrO_3-Lösung neutralisiert, deren Gehalt an CrO_3 mit $^1/_{10}$ n-NaOH bestimmt worden war, wobei sie durch entsprechenden Wasserzusatz 2-molar gehalten wurde.

Nach Stromschluß wurde mit Hilfe eines Regulierwiderstandes eine bestimmte Stromstärke eingestellt und die Geschwindigkeit des Kühlwassers so reguliert, daß die Temperatur während des Versuches annähernd konstant blieb. Zu bestimmten Zeiten wurde dann möglichst gleichzeitig aus dem Anolyten und Katholyten je eine Probe von 2 ccm abpipettiert und titriert, die Badspannung und Temperatur des Anolyten zur Zeit der Probenahme gemessen und nach Abstellung der Rührung die Flüssigkeitshöhen bestimmt. Aus den Ergebnissen der Titrationen wurde unter Hinzurechnung der durch die vorhergehenden Probenahmen entfernten Äquivalente, bei den Versuchen mit nicht neutralisierter Na_2CrO_4-Lösung auch unter Zu- bzw. Abrechnung der zu Beginn des Versuches schon vorhandenen Äquivalente NaOH berechnet:

1. die von Beginn an gebildeten Äquivalente,
2. die jeweilige Konzentration der Lösungen in Äquivalenten/Liter,
3. die Stromausbeuten als mittlere Stromausbeuten von Beginn des Versuches bis zur Probenahme gerechnet, wobei die verbrauchten Strommengen aus der konstant gehaltenen Stomstärke $\times$ Zeit berechnet wurden.

Bei den Versuchen mit zwei Räumen wurden die Elektroden an die äußeren Glaswände angelegt, bei denen mit drei Räumen zur Verminderung des Badwiderstandes an die Diaphragmen.

Der in der nachfolgenden Beschreibung der Versuche gebrauchte Ausdruck „Äquivalent" erhellt in seiner Bedeutung sofort aus der Gleichung:

$Na_2CrO_4 + 2\,F = 2\,Na + CrO_3 + O$, wodurch sich als 1 Äquivalent für das Chromat $^1/_2\,Na_2CrO_4$, für Natronhydroxyd 1 NaOH, für Chromtrioxyd $^1/_2\,CrO_3$ und für Bichromat, da $Na_2CrO_4 + CrO_3 = Na_2Cr_2O_7$, $^1/_2\,Na_2Cr_2O_7$ ergibt.

I. Versuche mit dem zweiteiligen Troge.

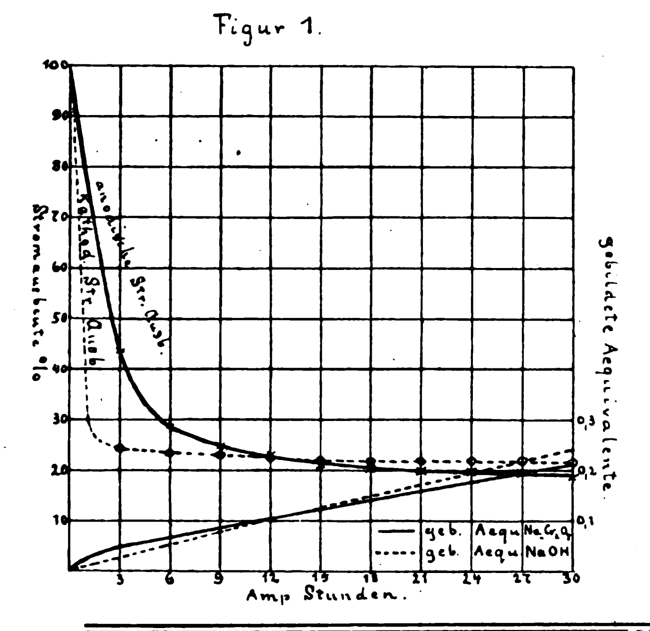
Versuch 1.

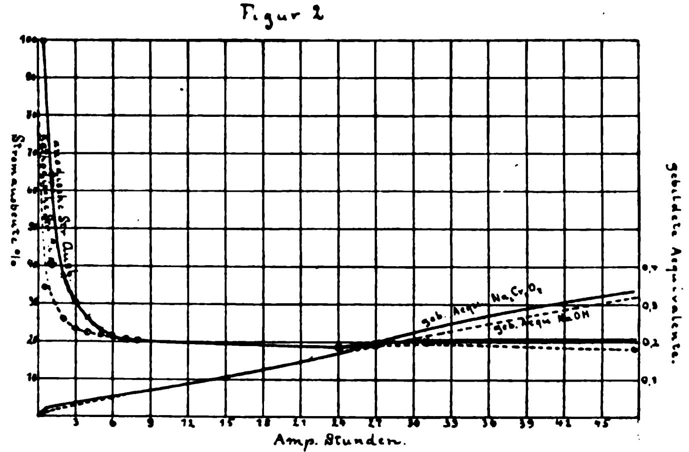
Anolyt: 183,5 cm³ 2-molare Na_2CrO_4-Lösung, nicht mit CrO_3 neutralisiert.
Katholyt: 233 cm³ 0,0915 norm. NaOH.

Bei einem Vorversuche hatte sich nach etwa 10 Stunden eine Niveaudifferenz zwischen Anolyt und Katholyt von ungefähr 2 cm eingestellt. Deshalb wurde von Anfang an das Niveau des Katholyten etwa 2 cm höher gestellt als das des Anolyten. Stromstärke 3 A.

Zeit	A Stunden	Vorhandene Äquivalente		Gebildete Äquivalente		Stromausbeute an		Volumen bei der Probenahme		Konzentration in Äquivalent | Liter an		Spannung Volt	Temperatur des Anolyten
		$Na_2Cr_2O_7$	NaOH	$Na_2Cr_2O_7$	NaOH	$Na_2Cr_2O_7$	NaOH	Anolyt	Katholyt	$Na_2Cr_2O_7$	NaOH		
9^{30}	0	—	0,026	—	—	—	—	183,5	233	—	0,0915	7	15⁰
10^{30}	3	0,049	0,048	0,049	0,027	43,59	24,18	183,5	233	0,270	0,206	6,8	15,5⁰
11^{30}	6	0,0635	0,074	0,064	0,053	28,46	23,60	181,5	231	0,350	0,323	6,8	15,7⁰
12^{30}	9	0,083	0,098	0,083	0,078	24,82	23,13	179,5	229	0,460	0,428	6,5	16⁰
1^{30}	12	0,102	0,119	0,103	0,100	23,09	22,31	177,5	227	0,575	0,524	6,3	15,5⁰
2^{30}	15	0,116	0,141	0,118	0,122	21,08	21,88	173,5	225	0,660	0,627	6,3	15,3⁰
3^{30}	18	0,133	0,163	0,137	0,146	20,34	21,74	173,5	223	0,769	0,731	6,1	15,5⁰
4^{30}	21	0,152	0,186	0,157	0,171	20,01	21,78	171,5	221	0,889	0,842	6,0	15,5⁰
5^{30}	24	0,171	0,210	0,177	0,196	19,75	21,88	169,5	219	1,032	0,959	5,9	16⁰
6^{30}	27	0,188	0,232	0,196	0,220	19,42	21,79	167,5	217	1,122	1,069	5,8	16⁰
7^{30}	30	0,201	0,250	0,211	0,239	28,62	21,34	165,5	215	1,216	1,190	5,8	15⁰

Anfangsgehalt des Anolyten an Na_2CrO_4: 0,367 Mole. Vollständige Umwandlung des Na_2CrO_4 zu $Na_2Cr_2O_7$ (0,367 Äquivalente) nach ungefähr 54 A/St. (aus der Kurve 1 extrapoliert). Mittlere Stromausbeute an $Na_2Cr_2O_7$ bis zu diesem Punkte ungefähr 18%.





Versuch 2.

Anolyt: 166 cm³ 2 molare Na_2CrO_4-Lösung, nicht mit CrO_3 neutralisiert. Alkalität der Lösung: 0,0186 Äquival. OH^- (0,000112 Äquival. OH^-/cm³). Katholyt: 146 cm³ 0,0893 norm. NaOH. Niveaus gleich hoch: Porenvolumen des Diaphragmas: 8,8 cm³, Stromstärke: 1 A.

Zeit	A Stunden	Vorhandene Äquivalente		Gebildete Äquivalente		Stromausbeute in % an		Volumen bei der Probenahme		Konzentration an		Spannung V	Temperatur
		$Na_2Cr_2O_7$	NaOH	$Na_2Cr_2O_7$	NaOH	$Na_2Cr_2O_7$	NaOH	Anolyt	Katholyt	$K_2Cr_2O_7$	NaOH		
9	—	—	0,013	—	—	—	—	166	146	—	0,089	5,2	15⁰
9^{30}	0,5	0,002	0,019	0,021	0,006	100,0	34,14	166	146	0,012	0,130	4,5	13,8⁰
10	1	0,005	0,024	0,024	0,015	64,21	40,47	164	144	0,031	0,167	4,5	13,8⁰
11	2	0,009	0,032	0,028	0,019	37,59	25,59	162	142	0,055	0,225	4,5	13,8⁰
12	3	0,015	0,038	0,034	0,026	30,34	23,33	160	140	0,094	0,271	4,5	14⁰
1	4	0,021	0,045	0,040	0,033	26,61	22,30	158	138	0,133	0,334	4,5	13,8⁰
2	5	0,024	0,051	0,043	0,040	23,01	21,68	156	136	0,154	0,375	4,5	14,2⁰
3	6	0,029	0,058	0,048	0,048	21,65	21,35	154	134	0,188	0,433	4,4	14,0⁰
4	7	0,033	0,063	0,053	0,054	20,30	20,78	152	132	0,217	0,478	4,3	14,0⁰
5	8	0,041	0,070	0,061	0,061	20,47	20,55	150	130	0,271	0,539	4,3	14,0⁰
9	24	0,146	0,176	0,167	0,169	18,70	18,78	148	128	0,986	1,375	4,0	14,0⁰
12	27	0,177	0,196	0,200	0,192	19,85	19,05	146	126	1,213	1,550	4,0	14,0⁰
4	31	0,209	0,219	0,234	0,217	20,26	19 94	144	124	1,463	1,766	3,9	13,0⁰
8^{30}	47,5	0,337	0,315	0,363	0,318	20,46	18,00	142	122	2,372	2,584	4,0	13,0⁰

Anfangsgehalt des Anolyten an Na_2CrO_4: 0,332 Mole. Vollständiger Umsatz des Na_2CrO_4 zu $Na_2Cr_2O_7$ (0,332 Äquivalente) nach 45 A/St. Mittlere Stromausbeute bis zu diesem Punkte ungefähr 18 %. Nach Abschluß des Versuches wurde das Diaphragma 3mal je einen halben Tag mit je 300 cm³ Wasser ausgelaugt, dann wurde in einem aliquoten Teil der erhaltenen Lösung das erhaltene NaOH bestimmt. Gefunden wurden: 0,038 Äquivalente NaOH. Also Konzentration des NaOH in den Poren des Diaphragmas: 4,32 normal.

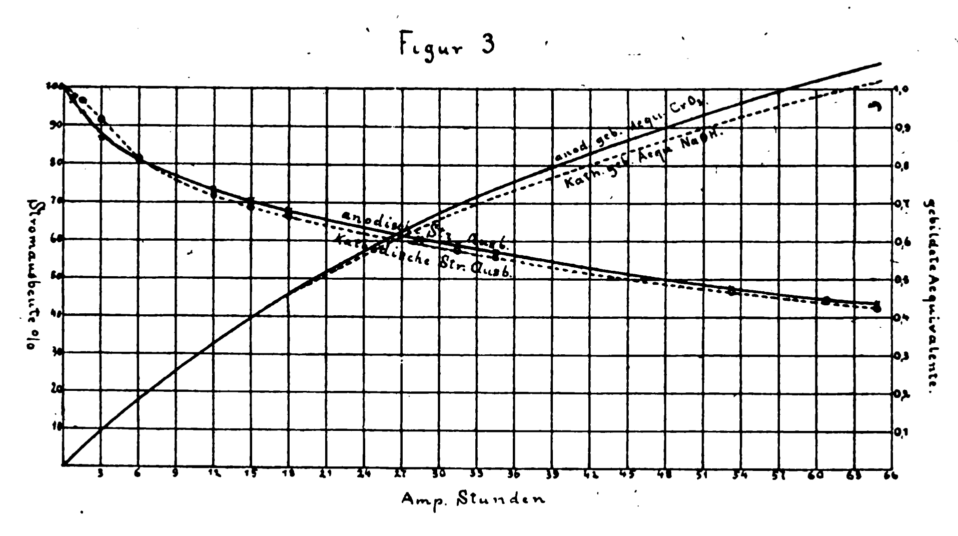
Versuch 3.

Anolyt: 232 cm³ 2-molar Na_2CrO_4-Lösung
Katholyt: 242 cm³ 2-molar Na_2CrO_4-Lösung } mit CrO_3 neutralisiert.

Porenvolum des Diaphragmas: 4,9 cm³. Niveaus gleich hoch. Stromstärke: 3 A; von 10^{30} bis Schluß 1,5 A.

Zeit	A Stunden	Vorhandene Äquivalente an		Gebildete Äquivalente an		Stromausbeute in % an		Volumen vor der Probenahme		Konzentration an		Spannung V	Temperatur
		CrO_3	NaOH	CrO_3	NaOH	CrO_3	NaOH	Anolyt	Katholyt	CrO_3	NaOH		
11	—	—	—	—	—	—	—	232	242	—	—	15,8	16,5°
11^{15}	0,75	0,027	0,027	0,027	0,027	96,17	97,28	232	242	0,116	0,112	14,4	19,5°
11^{30}	1,5	0,052	0,054	0,052	0,054	93,53	96,52	229,6	242	0,227	0,223	14,0	19,5°
12	3,0	0,096	0,102	0,097	0,103	86,72	91,52	226,8	240,3	0,423	0,425	13,7	19,7°
1^{01}	6,05	0,178	0,178	0,179	0,180	81,18	81,59	222,8	234	0,799	0,761	13,0	19,5°
3	12,0	0,324	0,318	0,328	0,322	73,16	71,82	218,2	231,6	1,485	1,383	12,5	19,3°
4	15,0	0,388	0,378	0,394	0,383	70,41	68,48	214,7	230,5	1,807	1,640	12,1	19,7°
5	18,0	0,446	0,443	$0,455_5$	0,452	67,82	67,27	211,5	228,5	2,109	1,939	12,0	19,6°
8^{30}	28,5	0,632	0,622	0,646	0,635	60,72	59,67	204,2	227,1	3,095	2,739	11,7	18,8°
9^{31}	31,55	0,677	0,657	$0,697_5$	0,675	59,24	57,35	201,2	224,9	3,365	2,921	11,4	18,7°
10^{30}	34,5	0,707	0,691	0,734	0,715	57,04	55,56	197,7	223,5	3,577	3,092	11,5	18,5°
11^{00}	53,25	0,928	0,900	0,962	0,920	47,73	46,81	193,7	211,0	4,791	4,265	7	16,5°
4^{06}	60,75	0,969	0,944	1,002	$0,983_5$	44,69	44,40	191,3	205,5	5,065	4,594	7	18,0°
6^{43}	64,82	1,008	0,986	1,063	1,020	43,93	42,34	192,6	200	5,234	4,935	39	25,0°

Anfangsgehalt des Anolyten an Na_2CrO_4: 0,464 Mole. Vollkommener Umsatz des Na_2CrO_4 zu $Na_2Cr_2O_7$ (0,464 Äquivalente) nach ca. 18,3 A/St. Mittlere Stromausbeute bis zu diesem Punkte: 67,5 %. Vollkommener Umsatz des verwendeten Na_2CrO_4 zu CrO_3 (0,928 Äquivalente) nach ca. 64,8 A/St. Mittlere Stromausbeute bis zu diesem Punkte: ca. 44 %. Am Schlusse des Versuches im Katholyten gefunden: 0,325 Mole Na_2CrO_4. Konzentration des Katholyten an Na_2CrO_4 zum Schlusse: 1,625 molar. Im Diaphragma waren vorhanden: 0,032 Äquivalente NaOH, danach Konzentration des NaOH in den Poren des Diaphragmas: 6,52 normal.



Die Ergebnisse der Versuche 1—3 stimmen im allgemeinen mit der im Anfange entwickelten Theorie überein. Daß bei den Versuchen 1 und 2 nicht von Anfang an die anodische und kathodische Stomausbeute $(1 - n) \cdot 100\,\%$, d. h. bei Annahme von $n = 0{,}82$ ungefähr 18 % betragen, sondern offenbar von 100 % im ersten Augenblick sehr schnell auf ungefähr 18 % abfallen, ist darauf zurückzuführen, daß man es selbst bei Verwendung eines Diaphragmas von ungefähr 2,5 mm Dicke in Wirklichkeit mit drei Räumen zu tun hat.

Der schnellere Abfall der anodischen Stromausbeute bei Versuch 2 gegenüber dem bei Versuch 1 läßt sich folgendermaßen erklären: die absolute Wanderungsgeschwindigkeit der OH^-, die durch das Spannungsgefälle bedingt ist, ist bei Versuch 1 (Badspannung anfangs 6,5 V) nur 1,4 mal so groß als bei Versuch 2 (Badspannung 4,5 V). Der Einfluß der OH^- auf die anodische Stromausbeute macht sich aber erst dann geltend, wenn sie das Diaphragma durchwandert haben. Dies wird zwar bei Versuch 1



etwas eher als bei Versuch 2 eintreten. Da aber bei Versuch 1 die dreifache Stromstärke als bei Versuch 2 angewendet wurde, ist im Momente des Übertrittes von OH^- in den Anodenraum bei Versuch 1 über die doppelte Strommenge geflossen als bei Versuch 2.

Es kommt aber noch ein zweites Moment in Frage, das ist die Erscheinung der Diffusion, sobald im Anoden- und im Kathodenraume verschiedene Lösungen enthalten sind. Die OH^- werden in den Anodenraum, K_2CrO_4 und $K_2Cr_2O_7$ in den Kathodenraum zu diffundieren streben, die Diffusion wird also sowohl die anodische als die kathodische Stromausbeute beeinträchtigen, und zwar wird diese Beeinträchtigung um so stärker in die Erscheinung treten müssen, je geringer die Stromstärke ist, weil ja die Diffusionsgeschwindigkeit unabhängig von dieser und bei konstanter Temperatur dieselbe ist.

Endlich kann noch die Elektroosmose die Stromausbeute beeinflussen. Diese treibt die Flüssigkeit aus dem Anodenraum in den Kathodenraum und zwar so lange, bis dort der hydrostatische Druck dem elektroosmotischen Druck gleich geworden ist. Man kann deshalb diesen Flüssigkeitsstrom nach der Kathode, welcher die OH^- an der Auswanderung hindert und also die kathodische Stromausbeute erhöht, unterdrücken, wenn man, wie es in einigen Versuchen geschah, von vornherein den nötigen hydrostatischen Überdruck im Kathodenraum herstellt. Im übrigen wird dieser elektroosmotische Druck um so größer sein, je größer der Spannungsabfall im Diaphragma, d. h. je höher die Diaphragmenstromdichte ist.

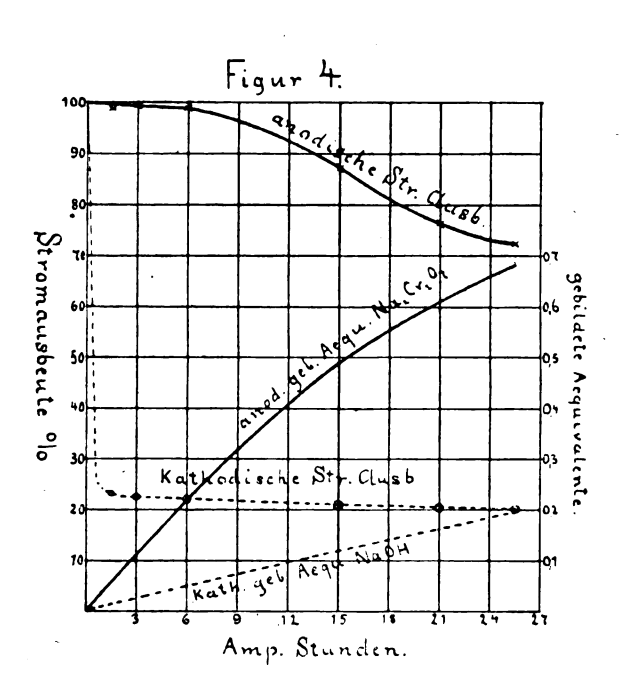
Versuche mit dem dreiteiligen Troge.

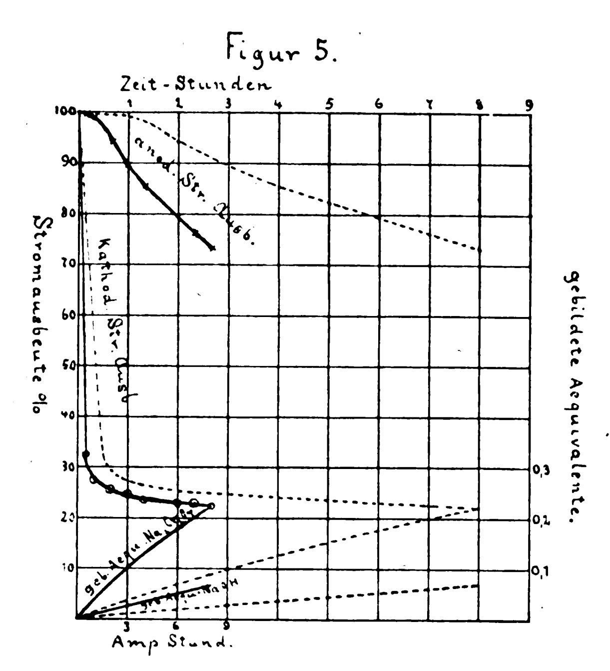
Versuch 4.

Anolyt: 160,5 cm³ 2-molare Na_2CrO_4-Lösung. Katholyt: 159 cm³ 0,1121 normale NaOH. Mittelraum: 160,5 cm³ 2-molare Na_2CrO_4-Lösung. Anolyt und Katholyt wurden gerührt. Stromstärke: 3 A.

Zeit	A Stunden	Vorhandene Äquivalente an CrO_3	Vorhandene Äquivalente an NaOH	Gebildete Äquivalente an CrO_3	Gebildete Äquivalente an NaOH	Stromausbeute an CrO_3	Stromausbeute an NaOH	Volumen des Elektrolyten Anolyt	Volumen des Elektrolyten Katholyt	Konzentration an CrO_3	Konzentration an NaOH	Spannung V	Temperatur
10⁰⁰	—	—	0,018	—	—	—	—	160,5	159	—	0,112	15,2	20°
10³⁰	1,5	0,055	0,031	0,055	0,013	98,86	23,22	160,5	159	0,343	0,195	13,2	20°
11⁰⁰	3,0	0,111	0,043	0,111₄	0,025	99,54	22,51	158,5	157	0,700	0,274	11,8	19°
12⁰⁰	6,0	0,219	0,065	0,222	0,049	99,08	21,98	156,5	155	1,400	0,419	11,8	19°
3⁰⁰	15,0	0,483	0,133	0,488	0,118	87,12	21,02	154,5	153	3,126	0,869	10,1	18,5°
5⁰⁰	21,0	0,587	0,174	0,598	0,161	76,29	20,48	152,5	151	3,849	1,152	9,9	18°
6³⁰	25,5	0,669	0,203	0,688	0,192	72,21	20,15	150,5	149	4,445	1,363	9,3	18°

Anfangsgehalt des Anolyten an Na_2CrO_4: 0,321 Mole. Völliger Umsatz des Na_2CrO_4 zu $Na_2Cr_2O_7$ (0,321 Äquivalente) nach ca. 8,85 A/St. Mittlere Stromausbeute bis zu diesem Punkte: ca. 97 %. Im Mittelraum gefunden: 0,486 Äquivalente NaOH. Endvolum des Mittelraumes: 160 cm³. Konzentration des Mittelraumes an NaOH: 3,04 normal.





Versuch 5.

Anolyt: 165 cm³ 2-molare Na_2CrO_4-Lösung. Katholyt: 164 cm³ 0,097 normale NaOH. Mittelraum: 153 cm³ 2 molare Na_2CrO_4-Lösung. Anolyt und Katholyt wurden gerührt. Niveaus im Anfang gleich hoch. Stromstärke 1 A.

Zeit	A Stunden	Vorhandene Äquivalente an		Gebildete Äquivalente an		Stromausbeute an		Volumen des Elektrolyten		Konzentration des Elektrolyten an		Spannung V	Temperatur
		CrO_3	NaOH	CrO_3	NaOH	CrO_3	NaOH	Anolyt	Katholyt	CrO_4	NaOH		
9^{20}	—	—	0,016	—	—	—	—	165	164	—	0,097	11,5	15°
9^{50}	0,5	0,019	0,022	0,019	0,006	99,5	32,53	163,5	165	0,116	0,133	10,5	15°
10^{20}	1	0,037	0,025	0,037	0,010	98,9	27,28	162	163,3	0,228	0,153	10,2	14,8°
11^{20}	2	0,069	0,034	0,070	0,019	94,13	25,46	159,4	160,6	0,433	0,212	10,0	15,5°
12^{20}	3	0,099	0,043	0,100	0,028	89,51	24,83	156	158,7	0,635	0,271	9,8	14°
1^{20}	4	0,125	0,050	0,127	0,035	85,63	23,65	158	156,6	0,791	0,319	9,6	14°
3^{20}	6	0,174	0,065	0,178	0,051	79,62	22,96	154,4	154,8	1,127	0,420	10,5	14,8°
4^{20}	7	0,192	0,073	0,199	0,060	76,25	23,0	152,4	153,4	1,260	0,476	10,0	14,7°
5^{20}	8	0,209	0,078	0,218	0,066	73,16	22,17	150,4	151,6	1,390	0,515	10,5	14,2°

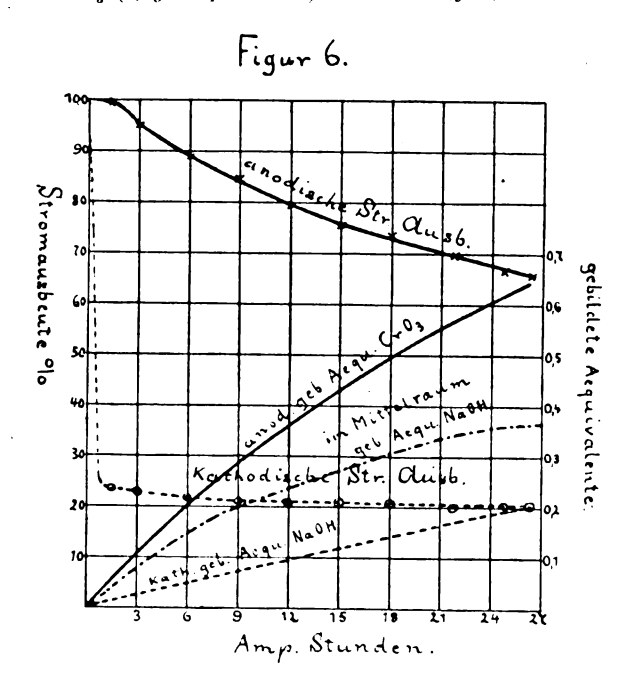
Anfangsgehalt des Anolyten an Na_2CrO_4: 0,332 Mole. Völliger Umsatz des Na_2CrO_4 zu $Na_2Cr_2O_7$ (0,332 Äquivalente) nach 8,0 A/St. noch nicht erreicht. Endgehalt des Mittelraumes an NaOH: 0,168 Äquivalente. Endvolum der Mittelraumlösung 152 cm³. Endkonzentration der Mittelraumlösung an NaOH: 1,109 normal.

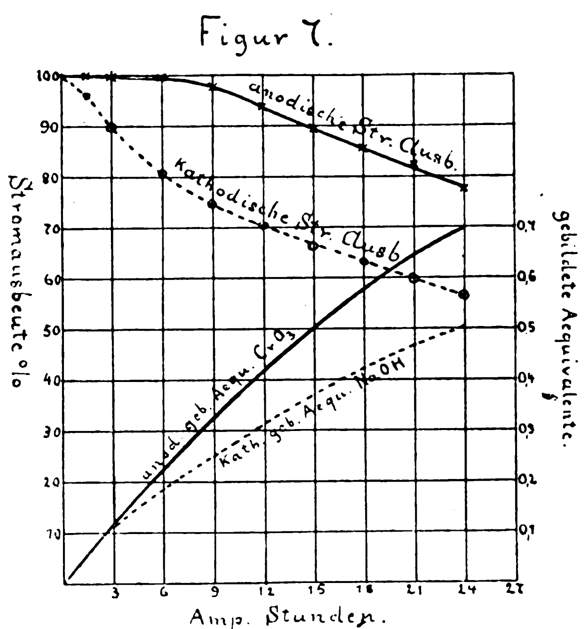
Versuch 6.

Anolyt: 159 cm³ 2-molare Na_2CrO_4-Lösung, nicht mit CrO_3 neutralisiert. Katholyt: 159 cm³ 0,0884 NaOH. Mittelraum: 160,5 cm 2-molare Na_2CrO_4-Lösung. Alle drei Abteilungen mit Rührung. Niveaus gleich hoch. Stromstärke: 3 A.

Zeit	A Stunden	Vorhandene Äquivalente an			Gebildete Äquivalente an			Stromausbeute		Volumen der Elektrolyten in			Konzentration der Elektrolyten an			Spannung V	Temperatur
		CrO_3	Mitte NaOH	Kath.-R. NaOH	CrO_3	Mitte NaOH	Kath.-R. NaOH	CrO_3	NaOH	Anod.-R.	Mittel-R.	Kath.-R. NaOH	CrO_3	Mitte NaOH	K.-R. NaOH		
9^{45}	—	—	—	0,014	—	—	—	—	—	159,5	160,5	159	—	—	0,088	13	17°
10^{15}	1,5	0,056	0,035	0,027	0,056	0,035	0,013	99,56	23,47	159,5	160,5	159	0,351	0,218	0,170	13,6	17°
10^{45}	3,0	0,106	0,074	0,040	0,106	0,075	0,026	95,07	22,98	157,5	158,5	157	0,673	0,467	0,250	12,6	17°
11^{45}	6,0	0.200	0,145	0,062	0,201	0,146	0,049	88,90	21,97	155,5	156,5	155	1,286	0,926	0,400	11,9	17°
12^{45}	9,0	0,280	0,186	0,084	0,284	0,199	0,071	84,52	21,23	153,5	154,5	153	1,824	1,204	0,549	11,4	16°
1^{45}	12,0	0,348	0,226	0,113	0,357	0,232	0,093	79,63	20,78	151,5	152,5	151	2,297	1,482	0,748	11,0	17°
2^{45}	15,0	0,415	0,259	0,127	0,428	0,268	0,118	76,50	21,10	149,5	150,5	149	2,773	1,721	0,852	10,7	16,5°
3^{45}	18,0	0,486	0,293	0,147	0,495	0,305	0,140	73,61	20,85	147,5	148,5	147	3,295	1,972	1,000	10,3	17°
5^{00}	21,75	0,534	0,315	0,165	0,566	0,336	c,162	69,77	20,00	143,5	144,5	143	3,721	2,180	1,154	10,1	17°
6^{00}	24,75	0,575	0,333	0,190	0,615	0,358	0,190	66,60	20,53	141,5	142,5	141	4,064	2,336	1,348	27	23,5°
6^{20}	26,25	0,596	0,337	0,196	0,644	0,367	0,201	65,78	20,52	139,5	140,5	139	4,272	2,399	1,410	39,5	34°

Anfangsgehalt des Anolyten an Na_2CrO_4: 0,318 Mole. Völliger Umsatz des Na_2CrO_4 zu $Na_2Cr_2O_7$ (0,318 Äquivalente) nach 10 A/St. Mittlere Stromausbeute bis zu diesem Punkte: ca. 82%. Völliger Umsatz des Na_2CrO_4 zu CrO_3 (0,636 Äquivalente) nach ca. 26,5 A/St. Mittlere Stromausbeute bis zu diesem Punkte ca. 65,5%.







Versuch 7.

Anolyt: 159 cm³ 2-molare Na_2CrO_4-Lösung. Katholyt: 160,6 cm³ 2-molare Na_2CrO_4-Lösung. Mittelraum: 154,7 cm³ 2-molare Na_2CrO_4-Lösung. Anoden- und Kathodenraum wurden gerührt. Niveaus gleich hoch. Stromstärke: 3 A.

Zeit	A Stunden	Vorhandene Äquivalente an		Gebildete Äquivalente an		Stromausbeute an		Volumen des Elektrolyten		Konzentration des Elektrolyten an		Spannung V	Temperatur
		CrO_3	NaOH	CrO_3	NaOH	CrO_3	NaOH	Anode	Kathode	CrO_3	NaOH		
12^{00}	—	—	—	—	—	—	—	159	160,6	—	—	21	14^0
12^{30}	1,5	0,055	0,053	0,055	0,053	100,03	96,11	156,2	160,6	0,352	0,330	17,6	$18,2^0$
1^{00}	3	0,111	0,100	0,111	0,101	99,56	90,02	153,8	158,8	0,728	0,630	17,0	$18,5^0$
2^{00}	6	0,221	0,179	0,223	0,181	99,51	80,9	150,7	156,2	1,467	1,147	16,2	$18,3^0$
3^{00}	9	0,324	0,247	0,329	0,251	97,88	74,81	148,3	153,6	2,184	1,612	15,4	19^0
4^{00}	12	0,411	0,309	0,420	0,316	93,80	70,55	144,8	150,1	2,529	2,054	15,0	$18,5^0$
5^{00}	15	0,485	0,358	0,500	$0,369_5$	89,36	66,32	141,1	148,3	3,518	2,414	15,0	17^0
6^{00}	18	0,552	0,409	0,574	0,425	85,51	63,29	138,7	145,4	3,984	2,813	17,2	17^0
7^{00}	21	0,618	0,447	0,646	0,469	82,51	59,82	136,9	142,8	4,514	3,130	15,4	$17,8^0$
8^{00}	24	0,659	0,479	0,693	0,507	77,40	56,60	134,5	139,9	4,863	3,503	15,2	$17,0^0$

Anfangsgehalt des Anolyten an Na_2CrO_4: 0,316 Mole. Völliger Umsatz des Na_2CrO_4 zu $Na_2Cr_2O_7$ (0,318 Äquivalente) nach ca. 8,7 A/St. Mittlere Stromausbeute bis dahin: ca. 98%. Anfangsgehalt des Katholyten an Na_2CrO_4: 0,3212 Mole. Endgehalt des Katholyten an Na_2CrO_4: 0,222 Mole. Endkonzentration des Kathoden an Na_2CrO_4: 1,55 molar. Endvolumen des Mittelraumes: 148,2 cm³. Anfangsgehalt des Mittelraumes an Na_2CrO_4: 0,3194 Mole. Endgehalt des Mittelraumes an Na_2CrO_4: 0,268 Mole. Endkonzentration des Mittelraumes an Na_2CrO_4: 1,808 molar. Endgehalt des Mittelraumes an NaOH: 0,203 Äquivalente. Endkonzentration des Mittelraumes an NaOH: 1,37 normal.

Die Versuche 4 bis 7 stimmen im allgemeinen ebenfalls mit den theoretischen Vorüberlegungen überein.

Daß ebenso wie bei den Versuchen 1 und 3 auch bei den Versuchen 4 bis 6 die kathodische Stromausbeute an NaOH nicht von Anfang an 18% beträgt, ist wahrscheinlich ebenso wie dort auf eine Ausbeuteerhöhung durch den nach der Kathode gerichteten elektroosmotischen Flüssigkeitsstrom zu erklären.

Versuche 4 und 5, die mit 3 bzw. 1 A durchgeführt wurden, schließen sich eng an die entsprechenden Versuche 1 und 2 mit nur zwei Räumen an. Nur tritt mit drei Räumen der Einfluß der Strommengen noch deutlicher hervor, weil der Mittelraum um vielmal größer ist als der Diaphragmenraum bei 1 und 2, also die OH^- zur Durchwanderung desselben viel längere Zeit brauchen. Die Badspannungen bei 4 und 5 sind zudem praktisch gleich, es muß also bei Betrachtung der Abhängigkeit der Stromausbeuten von den geflossenen Strommengen bei Versuch 5 die Wirkung der in den Anodenraum einwandernden OH^- eher zutage treten, als bei Versuch 4, daher der schnelle Abfall der anodischen Stromausbeute bei Versuch 5. Betrachtet man dagegen die Stromausbeuten in Abhängigkeit von der Zeit, d. h. trägt man die Stunden der Dauer der Elektrolyse als Abszissen auf, so ergibt sich bei Versuch 4 und 5 dieselbe Kurve, weil der Eintritt der OH^- in den Anodenraum bei beiden Versuchen zeitlich zusammenfällt (vgl. die gestrichelte Kurve im Schaubild 5). Der etwas raschere Abfall der Zeitkurve Fig. 5 gegenüber der entsprechenden bei Versuch 4 erklärt sich offenbar aus dem prozentual größeren Einfluß der Diffusion auf die geringeren Mengen des gebildeten $Na_2Cr_2O_7$. Werden diese Mengen größer, so werden die langsam eintretenden Diffusionsverluste prozentual geringer, was sich darin ausspricht, daß die beiden Kurven bei höherer Konzentration des $Na_2Cr_2O_7$ sich einander nähern, um schließlich gleich zu verlaufen.

Versuch 6, bei welchem die Lösung im Mittelraum gerührt wurde, zeigt, daß die Stromausbeute an $Na_2Cr_2O_7$ von Anfang an stärker vermindert wird, als dies bei den Versuchen 4 und 5 der Fall ist, da hier die Zeit der von OH^--Einwanderung unbeeinflußten $Na_2Cr_2O_7$-Bildung dadurch fast gleich Null gemacht wird, daß die aus dem Kathoden- in den Mittelraum eintretenden OH^- durch die Rührung von Anfang an an das Diaphragma zwischen Anoden- und Mittelraum gebracht werden, also viel früher vom Strom in den Anodenraum transportiert werden können. Das kurze Verweilen der Stromausbeute für $Na_2Cr_2O_7$ nahe an 100% entspricht der Zeit, welche die OH^- zum Durchschreiten der beiden Diaphragmen brauchen. Der eigentliche Zweck des Versuches 6 war, ein annäherndes Bild des Verlaufes der OH^--Konzentrierung im Mittelraum zu geben. Diese erfolgt infolge der großen Wanderungsgeschwindigkeit der OH^- in viel stärkerem Maße als im Kathodenraume. Im Verlaufe der Elektrolyse tritt eine allmähliche Verzögerung dieser Konzentrierung ein, weil infolge des Anwachsens der OH^--Konzentration und der Verminderung der CrO_4^{--} Konzentration ein immer größerer Anteil des Stromtransportes aus dem Mittelraum in den Anodenraum auf OH^- entfällt. Theoretisch hat die OH^--Konzentrierung im Mittelraume ihr Ende erreicht, wenn die CrO_4^{--}-Konzentration darin Null geworden ist.

Versuch 7 zeigt die beste Stromausbeute für $Na_2Cr_2O_7$, da die aus dem Kathodenraum über den Mittel- in den Anodenraum gelangenden Mengen OH^- zu gleichen Zeiten kleiner sein müssen als die bei Versuch 4, bei dem die Anfangskonzentration an OH^- im Kathodenraum 0,112 norm war, während sie bei Versuch 7 gleich Null ist. Zusammenfassend läßt sich folgendes sagen:

Die Stromausbeuten werden um so besser, je



dicker das Diaphragma bzw. je größer der Mittelraum ist, am besten, wenn auch der Kathodenraum mit Chromat gefüllt ist; der Mittelraum bzw. das Diaphragma wirkt dabei als Puffer gegen die nach dem Anodenraum vordringenden OH^-. Die Energieausbeute ist bei dem geringen Widerstand der Elektrolyten wesentlich bedingt durch den Widerstand der Diaphragmen. Aber selbst wenn man dieselben sehr dünn machte, bliebe für die technische Verwendbarkeit der dreiraumigen Elektrolyse die Schwierigkeit der Aufarbeitung der Lösung im Mittelraum, in welchem sich die Hauptmenge des gebildeten NaOH ansammelt, d. h. die Trennung von NaOH und Na_2CrO_4. Der Weg der fraktionierten Kristallisation ist wegen der Leichtlöslichkeit der beiden Stoffe nicht ganz einfach, doch läßt sich wegen der Nichtexistenz eines Salzes $Na_4CrO_5 \cdot 13\,H_2O$ bei höherer Temperatur, wenn nicht zuviel NaOH zugegen ist, das reine Salz Na_2CrO_4 durch Eindampfen als Bodenkörper gewinnen. Als weitere Erschwerung kommt noch die Notwendigkeit hinzu, Anoden aus Platin verwenden zu müssen.

Die Verhältnisse bei der Chromatelektrolyse lassen sich nun nach dem Vorgange von Foerster und Jorre[4]) rechnerisch kontrollieren. Macht man die durchaus berechtigte Annahme, daß zwei so starke Elektrolyte, wie es NaOH und Na_2CrO_4 sind, in der gemischten Lösung ihren Dissoziationsgrad gegenseitig praktisch nicht beeinflussen, und daß beide Dissoziationsgrade in der gemeinschaftlichen Lösung praktisch gleich sind, so verteilt sich die Stromleitung auf beide Elektrolyte nach dem Verhältnisse ihrer Leitfähigkeiten, die sie bei gleicher Konzentration für sich allein in der Lösung haben würden. Sei zur Überführung einer bestimmten Elektrizitätsmenge durch einen senkrechten Querschnitt des Elektrolyten, wenn Na_2CrO_4 der einzige vorhandene Elektrolyt ist, 1 Äquivalent desselben erforderlich, so sollen, nachdem kathodisch NaOH entstanden ist, x Äquivalente NaOH sich am Stromtransport beteiligen; dann werden nur noch $(1 - x)$ Äquivalente Na_2CrO_4 am Stromtransporte teilhaben. Das Verhältnis $\frac{x}{1-x}$ ist aber dann gleich $\frac{\varkappa_2}{\varkappa_1}$, wenn wir mit $\varkappa_2$ die spez. Leitfähigkeit der Natronlauge und mit $\varkappa_1$ die der Natriumchromatlösung bezeichnen. $\varkappa_1$ ist aber gleich $c_1 \alpha_1 \Lambda_{\infty 1}$, wenn man mit c_1 die Konzentration, α_1 den Dissoziationsgrad bei dieser Konzentration und $\Lambda_{\infty 1}$ die äquivalente Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung der Natriumchromatlösung bezeichnet, und $\varkappa_2 = c_2\, \alpha_2\, \Lambda_{\infty 2}$. Man erhält also für $\frac{x}{1-x} = \frac{c_2\, \alpha_2\, \Lambda_{\infty 2}}{c_1\, \alpha_1\, \Lambda_{\infty 1}}$ oder da nach Annahme $\alpha_1 = \alpha_2$: $\frac{x}{1-x} = \frac{c_2\, \Lambda_{\infty 2}}{c_1\, \Lambda_{\infty 1}}$. Es ergibt sich dann

$$x = \frac{c_2\, \Lambda_{\infty 2}}{c_1\, \Lambda_{\infty 1} + c_2\, \Lambda_{\infty 2}} = \frac{1}{1 + \frac{c_1\, \Lambda_{\infty 1}}{c_2\, \Lambda_{\infty 2}}}$$

als die Anzahl Äquivalente NaOH, welche am Stromtransport teilnehmen und

$$1 - x = \frac{c_1\, \Lambda_{\infty 1}}{c_2\, \Lambda_{\infty 2} + c_1\, \Lambda_{\infty 1}} = \frac{1}{1 + \frac{c_2\, \Lambda_{\infty 2}}{c_1\, \Lambda_{\infty 1}}}$$

die Anzahl Äquivalente Na_2CrO_4, die am Stromtransport beteiligt sind. Was nun die **kathodische** Stromausbeute an NaOH betrifft, so würde diese, wenn wir mit n die Überführungszahl von NaOH bezeichnen und zunächst annehmen, daß NaOH allein den Stromtransport besorgt, da n Äquivalente in der Zeit, in der 1 Äquivalent NaOH an der Kathode entsteht, aus den Kathodenraum auswandern, $(1 - n)\ 100\,\%$ betragen. Da aber nur x Äquivalente NaOH am Stromtransport beteiligt sind, so ist die kathodische Stromausbeute $(1 - x\,n) \cdot 100\,\%$ oder, wenn wir für x den obigen Wert einsetzen: $\left(1 - \frac{n}{1 + \frac{c_1\, \Lambda_{\infty 1}}{c_2\, \Lambda_{\infty 2}}}\right) \cdot 100\,\%$, wenn am Diaphragma das Konzentrationsverhältnis $Na_2CrO_4 : NaOH = \frac{c_1}{c_2}$ herrscht. Die erhaltenen % Stromausbeute bedeuten dann die in dem betrachteten Zeitmomente gerade herrschende.

Man kann aber diese Momentanwerte auch finden, wenn man den Differentialquotienten der Beziehung zwischen verbrauchter Strommenge und der durch diese Strommenge gebildeten Alkalimenge kennt. Zu diesem Zwecke müßte aber diese Beziehung erst formelmäßig bekannt sein. Da dies aber nicht der Fall ist, so muß man diesen Differentialquotienten durch eine Interpolationsformel ermitteln. Eine solche Interpolationsformel geben Nernst und Schönfließ, sie lautet:

$$\frac{da_k}{dE} = \frac{1}{h}\left\{\Delta_0 + \frac{\Delta_{-1}}{2} - \frac{1}{6}\,\frac{\Delta''_{-1} + \Delta''_{-2}}{2} \dots\right\}$$

In derselben bedeutet da_k den unendlich kleinen Zuwachs an Alkali, welcher durch die unendlich kleine Strommenge dE gebildet wird. h sind die stets gleichen Differenzen zwischen den Abszissen, welche die verbrauchten Strommengen darstellen, und Δ, Δ', Δ'' ... sind die Differenzenreihen zwischen den entsprechenden Ordinaten, welche die gebildeten Alkalimengen darstellen.

Die errechneten Momentanwerte für die Stromausbeute müssen naturgemäß stets kleiner sein als die gefundenen Mittelwerte bis zu dem betrachteten Momente.

Es soll nun zunächst die Interpolationsformel in einigen Beispielen angewendet werden. Nehmen wir Versuch 2 und suchen die Stromausbeute nach 5 A/St. zu berechnen. Nach der Tabelle sind

nach 5 A/St. 0,040 Äquivalente NaOH gebildet, nach 3 A/St. 0,026 Äquivalente, nach 4 A/St. 0,033 Äquivalente, nach 6 A/St. 0,048, nach 7 A/St. 0,054 Äquivalente NaOH. Wir haben also die Reihe:

E	a_k	Δ	Δ'	Δ''
3	$(0{,}026)_{-2}$			
		$(+0{,}007)_{-2}$		
4	$(0{,}033)_{-1}$		$(0{,}000)_{-2}$	
		$(+0{,}007)_{-1}$		$(+0{,}001)_{-2}$
5	$(0{,}040)_{0}$		$(+0{,}001)_{-1}$	
		$(+0{,}008)_{0}$		$(-0{,}003)_{-1}$
6	$(0{,}048)_{+1}$		$(-0{,}002)_{0}$	
		$(+0{,}006)_{+1}$		
7	$(0{,}054)_{+2}$			

$$\frac{da_k}{dE} = \frac{1}{1}\left\{\frac{0{,}008 + 0{,}007}{2} - \frac{1}{6}\,\frac{-0{,}003 + 0{,}001}{2}\right\}$$
$$= 0{,}0075 + 0{,}00017 = 0{,}0077$$

0,0077 Äquivalente NaOH werden also durch die Strommenge 1 A/St., nachdem 5 A/St. durch die Zelle gegangen sind, gebildet, die momentane Stromausbeute berechnet sich dann zu 0,0077 · 100 · 26,86 = **20,86%**, während die bis zu diesem Punkte gefundene durchschnittliche Stromausbeute 21,68% beträgt.

Machen wir dieselbe Berechnunng für den Endzustand des Versuches 3, so erhalten wir durch Inter- bzw. Extrapolation aus der Kurve der gebildeten Äquivalente Alkali die Reihe:

E	a_k	Δ	Δ'	Δ''
61,5	$(0{,}992)_{-2}$			
		$(+0{,}013)_{-2}$		
63,0	$(1{,}005)_{-1}$		$(-0{,}001)_{-2}$	
		$(+0{,}012)_{-1}$		$(+0{,}001)_{-2}$
64,5	$(1{,}017)_{0}$		$(0{,}000)_{-1}$	
		$(+0{,}012)_{0}$		$(+0{,}001)_{-1}$
66,0	$(1{,}029)_{+1}$		$(+0{,}001)_{0}$	
		$(+0{,}013)_{+1}$		
67,5	$(1{,}042)_{+2}$			

$$\frac{da_k}{dE} = \frac{1}{1{,}5}\left\{\frac{0{,}012 + 0{,}012}{2} - \frac{1}{6}\,\frac{0{,}001 + 0{,}001}{2}\right\}$$
$$= \frac{1}{1{,}5}\left(0{,}012 - 0{,}0002\right) = 0{,}008.$$

Daraus ergibt sich nach 64,5 A/St. die Momentanausbeute an Alkali zu 0,008 · 100 · 26,86 = **21,49%** während die vom Anfang bis zu diesem Punkte bestimmte durchschnittliche Stromausbeute ca 42% beträgt.

Die Gleichung von Foerster und Jorre ergibt auf den gleichen Fall angewendet folgendes. c_1, die Konzentration des Chromates am Ende des Versuches ist 1,625, c_2, die Konzentration an NaOH ist 4,935. Macht man die allerdings nur in erster Annäherung gültige Annahme, daß das Chromation dieselbe Wanderungsgeschwindigkeit besitzt wie das SO_4^{--}, so erhält man für Λ_∞ den Wert 43,5 + 68 = 111,5 reziproke Ohm. Λ_∞ für NaOH ist 43,5 + 174 = 217,5 reziproke Ohm. Man hat also für die Ausbeute den Ausdruck:

$$\left(1 - \frac{0{,}82}{1 + \frac{1{,}625 \cdot 111{,}5}{4{,}935 \cdot 217{,}5}}\right) \cdot 100\% = \mathbf{29{,}7\%}$$

In diesem Falle geben also die beiden Methoden zur Bestimmung der momentanen Stromausbeute an Alkali keine gute Übereinstimmung.

Anders liegen die Verhältnisse bei Versuch 7. Hier erhalten wir für den Schluß des Versuches durch Inter- bzw. Extrapolation aus der Kurve für die gebildeten Äquivalente NaOH die Reihe

E	a_k	Δ	Δ'	Δ''
18	$(0{,}425)_{-2}$			
		$(0{,}044)_{-2}$		
21	$(0{,}469)_{-1}$		$(-0{,}006)_{-2}$	
		$(0{,}038)_{-1}$		$(+0{,}003)_{-2}$
24	$(0{,}507)_{0}$		$(-0{,}003)_{-1}$	
		$(0{,}035)_{0}$		$(0{,}000)_{-1}$
27	$(0{,}542)_{+1}$		$(-0{,}003)_{0}$	
		$(0{,}032)_{+1}$		
30	$(0{,}574)_{+2}$			

$$\frac{da_k}{dE} = \frac{1}{3}\left\{\frac{0{,}035 + 0{,}038}{2} - \frac{1}{6}\,\frac{0{,}000 + 0{,}003}{2}\right\}$$
$$= \frac{1}{3}\left(0{,}0365 - 0{,}00025\right) = 0{,}6121$$

Die Momentanausbeute ist also:

$$0{,}0121 \cdot 100 \cdot 28{,}68 = \mathbf{32{,}43\%}.$$

Nach der Foersterschen Gleichung erhält man:

$$\left(1 - \frac{0{,}82}{1 + \frac{1{,}55 \cdot 111{,}5}{3{,}503 \cdot 217{,}5}}\right) \cdot 100\% = \mathbf{33{,}20\%}.$$

Hier stimmen also die nach beiden Methoden errechneten Momentanwerte für die am Schlusse des Versuches erzielte Ausbeute an Alkali befriedigend überein.

Der Grund, warum die beiden Formeln bei Versuch 3 keine gute Übereinstimmung, bei Versuch 7 dagegen nur wenig voneinander abweichende Zahlen geben, liegt daran, daß die Foerstersche Formel nur die Wanderungsverhältnisse, nicht dagegen andere Einflüsse, wie die der Diffusion und der Elektroosmose berücksichtigt, während sie in die Interpolationsformel, die ja aus den Versuchsergebnissen hervorgeht, ohne weiteres eingehen. Indessen sind ja bei den Versuchen die Wirkungen der Elektroosmose durch künstlich erzeugten hydrostatischen Gegendruck ausgeschaltet worden, so daß nur der Einfluß der Diffusion übrigbleibt. Dieser wird um so stärker hervortreten, je längere Zeit die Elektrolyse dauert, ferner aber um so mehr den Einfluß der Ionenwanderung durch den elektrischen Strom überwiegen, je geringere Stromstärke angewendet wird. Daher kommt es, daß die aus der Foersterschen Formel errechneten Momentanwerte für die Stromausbeute an Alkali besonders bei Versuch 3 so stark von denen mit Hilfe der Interpolationsformel ermittelten abweicht. Will man den Diffusionseinflüssen in der Foersterschen Formel Rechnung tragen, so muß man das Ficksche Diffusionsgesetz in dieselbe einbeziehen. Dieses lautet: $-\frac{da_d}{dt} = k, g, q,$

und es bedeutet da_d die in der unendlich kleinen Zeit dt durch Diffusion aus dem Kathodenraume verschwindenden Äquivalente NaOH, k_1 ist die Diffusionskonstante g_1 das Konzentrationsgefälle für NaOH zwischen Kathoden- und Diaphragmen- bzw. Mittelraum und q der Diffusionsquerschnitt

des Diaphragmas. Da nun die in der Zeiteinhei durch Entladung entstandenen Äquivalente NaOH $\frac{i}{F}$ die durch Überführung in der Zeiteinheit auswandernden Äquivalente NaOH

$\frac{i}{F}\cdot\frac{n}{1+\frac{c_1 \Lambda_1}{c_2 \Lambda_2}}$ und die durch Diffusion in der Zeiteinheit aus dem Kathodenraum verschwindenden Äquivalente NaOH $k_1\, g_1\, q$ sind, so ist unter Berücksichtigung der Diffusionsverluste die Stromausbeute:

$$A = \frac{\frac{i}{F} - \frac{i}{F}\cdot\frac{n}{1+\frac{c_1 \Lambda_1}{c_2 \Lambda_2}} - k_1 g_1 q}{\frac{i}{F}} \cdot 100\,\%$$

$$= \left(1 - \frac{n}{1+\frac{c_1 \Lambda_1}{c_2 \Lambda_2}} - \frac{F k_1 g_1 q}{i}\right)\cdot 100\,\%.$$

Rechnet man endlich noch die Verluste an Alkali hinzu, die bei der zweiräumigen Elektrolyse durch Eindiffundieren von Bichromat aus dem Anoden- in den Kathodenraum entstehen und bezeichnet man mit k_2 dessen Diffusionskonstante und mit g_2 dessen Konzentrationsgefälle, welches gleich der Gesamtkonzentration an Bichromat im Anodenraum ist, da dasselbe durch NaOH im Kathodenraum in Na_2CrO_4 übergeführt wird, also verschwindet, so erhält man:

$$A = \left(1 - \frac{n}{1+\frac{c_1 \Lambda_1}{c_2 \Lambda_2}} - F\cdot q\cdot\frac{k_1 g_1 + k_2 g_2}{i}\right)\cdot 100\,\%.$$

Praktisch erprobt wurde diese Formel bis jetzt noch nicht.

Übrigens ist es möglich den Bichromatprozeß auch ohne Diaphragma mit Hilfe einer dem Glockenverfahren ähnlichen Anordnung durchzuführen. Es ist nur anzunehmen, daß die Stromausbeuten schlechter als beim Diaphragmenprozeß sein werden, wenn sich nicht etwa bei geeigneter Anordnung eine dem Mittelraum entsprechende Zwischenschicht ausbilden sollte. Ich habe die Untersuchung dieser Verhältnisse Herrn cand. chem. Walde übertragen.

Zusammenfassung.

Es wurde der Bichromatprozeß mit Diaphragma quantitativ untersucht:

1. Mit zwei Räumen.
   a) Katholyt NaOH; Anolyt Na_2CrO_4.
   b) Katholyt Na_2CrO_4; Anolyt Na_2CrO_4.
2. Mit drei Räumen.
   a) Katholyt NaOH; Mittelflüssigkeit Na_2CrO_4 Anolyt Na_2CrO_4.
   b) Na_2CrO_4 in allen drei Räumen.

Die Versuche ergaben, daß die besten kathodischen und anodischen Stromausbeuten bei Anordnung 1b und 2b, besonders aber bei letzterer erzielt werden. Es wurde die technische Verwendbarkeit der Elektrolysen erörtert.

Endlich wurde eine mathematische Formulierung der Stromausbeuten nach zwei Gesichtspunkten gegeben mit und ohne Berücksichtigung des Einflusses der Diffusion.

Dresden, Technische Hochschule.

(Eingelaufen: 13. August 1922.)

1) Dingl. 288, 93 und 111 (1893). Z.Ang. 362 (1893). — 2) Z.El.Ch. 18, 844 (1912), siehe auch Elektrochem. Praktikum, Dresden bei Th. Steinkopff. 3. Aufl., S. 179/83. — 3) Herr Prof. Dr. Erich Müller hatte die Liebenswürdigkeit, uns die Tröge samt den Diaphragmen für diese Untersuchung zu leihen. Wir sprechen ihm auch an dieser Stelle unseren Dank aus. — 4) Z.a.Ch. 23, 158 (1899), s. auch Foerster, Elektrochem. wässer. Lösungen, 3. Aufl., S. 722ff.

DIE HALTBARKEIT VON ANODENKOHLEN.

Von *Kurt Arndt* und *Werner Fehse*.

In seinem ausgezeichneten Werke „Elektrochemie der wäßrigen Lösungen“ teilt F. Foerster eine Übersicht mit, in der eine Anzahl ums Jahr 1900 gebrauchter Anodenkohlen in bezug auf ihre Haltbarkeit bei der Chloridelektrolyse verglichen werden[1]). Unter diesen Kohlen befindet sich auch ein Achesongraphit und ein künstlicher Graphit der Gesellschaft Le Carbone in Paris. Heutzutage verwendet man bei der Alkalichloridelektrolyse fast ausschließlich Acheson-Graphit oder, wie man jetzt zu sagen pflegt, „Elektrographit“, dessen Herstellung während des Weltkrieges auch in Deutschland großzügig durchgeführt und zu hoher Vollkommenheit gebracht wurde. Durch die Graphitierung wird die Lebensdauer der Anoden vervielfacht. Während ungraphitierte Kohlen oft schon nach einem Jahre zerbröckelt sind, können gut graphitierte Kohlen bei mäßiger Strombelastung, wie sie bei dem Glockenverfahren stattfindet, wohl ein Jahrzehnt Dienst leisten.

Nachdem der eine von uns[2]) einen Weg gefunden hat, um den Graphitgehalt zu bestimmen, erschien es uns wichtig, eine Reihe in unserem Besitz befindlicher Kohlen von sehr verschiedenem Graphitgehalt auf ihre chemische Widerstandsfähigkeit zu vergleichen. Zunächst sei jener Weg kurz beschrieben.

Auf chemischem Wege läßt sich der Graphitgehalt einer Elektrode nicht feststellen, weil alle Mittel, welche gewöhnliche „amorphe“ Kohle auflösen, auch den Graphit stark angreifen. Brauchbar erwies sich dagegen der große Unterschied

in der elektrischen Leitfähigkeit. Weil aber die Leitfähigkeit auch in hohem Grade von der sonstigen Beschaffenheit der Elektroden abhängt, muß der Vergleich an Pulvern durchgeführt werden und zwar von annähernd gleicher Korngröße. Zur Messung dient die Anordnung, welche der eine von uns 1917 in dieser Zeitschrift[3]) beschrieben und abgebildet hat. Bei ihr wird das Graphitpulver in einem dickwandigen Porzellanrohr zwischen Metallelektroden durch eine Hebelpresse einem hohen, genau meßbaren Drucke ausgesetzt. Diese Anordnung gestattet ein rasches Arbeiten und liefert sichere Werte, wenn man die Vorsicht beobachtet, beim Einbringen des Pulvers mit einem Drahte zu stochern. Andernfalls erhält man leicht zu hohe Widerstände, vermutlich weil sich Luft zwischen die Pulverteilchen lagert.

Um aus dem gepulverten Graphit eine bestimmte Korngröße für die Messung auszusondern, dienen uns zwei feine Siebe, deren eines 3600 Maschen, deren anderes 10000 Maschen auf den Quadratzentimeter besitzt. Die mit dem Okularmikrometer gemessene Maschenweite ergab sich zu 0,11 und 0,06 mm. Die folgende kleine Tafel zeigt, wie mit dem Zerkleinern der elektrische Widerstand zunimmt. Die angegebenen Werte gelten für einen Druck von 175 at und sind, wie in der Elektrodenindustrie üblich, auf eine Säule von 1 m Länge und 1 qmm Querschnitt bezogen,

Tafel 1.

Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes vom Zerteilungsgrad

(Elektrographit 44)

unzerkleinert	gepulvert; Teilchengröße > 0,11 mm	0,11–0,06	< 0,06 mm
28,5 Ohm	104 Ohm	111 Ohm	154 Ohm

Der Unterschied in der Leitfähigkeit zwischen dem gröberen Pulver und den von uns ausgewählten rund 0,1 mm großen Teilchen ist bei weitem nicht so groß, wie zwischen diesen und dem feinen Pulver. Der durch das Sieb 10000 fallende Anteil muß also sorgfältig entfernt werden, wenn man verschiedene Graphite vergleichen will.

Auf diesem Wege wurde zunächst ein ausgezeichneter Elektrographit mit einem sehr schönen großblättrigen Naturgraphit von nur 0,5% Aschengehalt verglichen. Bei jener als Norm angenommenen Teilchengröße erwies sich ihr Widerstand gleich. Daraus wurde gefolgert, daß dieser Elektrographit vollkommen durchgraphitiert ist.

Als Ausgangsmaterial für die Graphitierung dienen der Industrie Gemische von Kokspulver mit Pech und Teer, welche in Formen gepreßt oder gestampft, im Gasofen gebrannt und dann im elektrischen Widerstandsofen auf eine so hohe Temperatur erhitzt werden, daß Kieselsäure, Eisenoxyd usw. sich größtenteils verflüchtigen und die Kohle in den aus kleinen Blättchen aufgebauten Graphit übergeht. Den Widerstand guter vorgebrannter, aber noch nicht graphitierter Kohle fanden wir für die gewählte Teilchengröße zu 270 Ohm. Eine ausgezeichnete Anodenkohle für die Aluminiumfabrikation besaß unter den gleichen Bedingungen gemessen den Widerstand 263 Ohm[4]). Diese gut definierte Kohle wurde als Anfangsglied, jene völlig durchgraphitierte Kohle als Endglied des Graphitierungsvorganges angenommen. Durch Mischen beider wurde festgestellt, wie sich mit zunehmendem Graphitgehalt der Widerstand ändert.

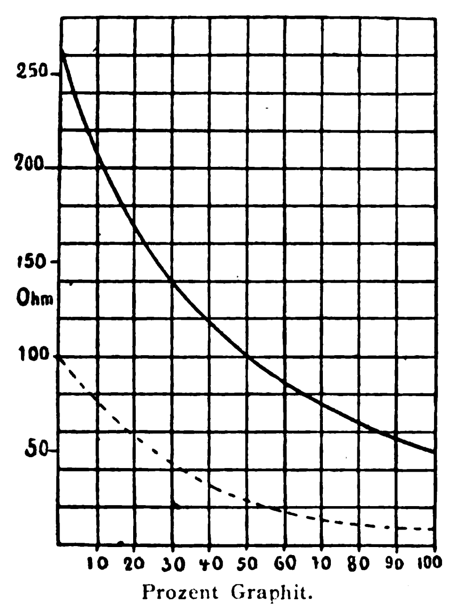


Fig. 1. Änderung des spezifischen Widerstandes mit dem Graphitgehalt.

Auf diese Weise ergab sich die folgende Zahlentafel 2 und die Kurve Fig. 1, die nun umgekehrt gestattet, für gegebene unvollständig graphitierte Kohlen ihren Graphitgehalt zu ermitteln.

Tafel 2.

Widerstand von Gemischen aus Graphit und ungraphitierter Elektrodenkohle (Teilchengröße 0,06 bis 0,11 mm).

Graphitgehalt	0	10	20	30	40	50	60	80	100	%
Spez. Widerstand	263	209	169	140	118	100	86	64	49	Ohm

Mit Hilfe der Kurve (Fig. 1) ergab sich z. B. aus dem Widerstande 111 Ohm der Graphitgehalt 44% für die eine bereits erwähnte Kohle, die wir oben (Tafel 1) der Übersichtlichkeit halber



schon mit „44" bezeichnet haben. Für die anderen im folgenden behandelten graphitierten Kohlen fanden wir auf dieselbe Weise 70 und 75 % Graphit[5]).

Diese verschiedenen Kohlen untersuchten wir nun auf ihre chemische Widerstandsfähigkeit in der von Foerster beschriebenen Weise, indem wir aus ihnen geschnittene Platten als Anoden in Kochsalzlösung, welche im Liter 250 g NaCl und 20 Chromat enthielt, bei 60° mit 6,7 A auf den Quadratdezimeter belasteten und nach Durchgang von 150 Ah den Gewichtsverlust der Platten bestimmen[6]).

Zuvor überzeugten wir uns, daß durch sorgfältiges Auslaugen und Trocknen das ursprüngliche Gewicht der Kohlenplatten innerhalb 0,2 % wieder erhalten wird.

Die folgende Tafel 3 gibt für die 5 von uns untersuchten Anoden den Graphitgehalt, den Aschengehalt, das Porenvolumen, den Gewichtsverlust bei der Elektrolyse und den in dieser Zahl enthaltenen Verlust durch Abbröckeln nach 150 Ah.

Tafel 3.

Graphitgehalt	Aschengehalt	Porenvolumen	Gewichtsverlust	Abfall
0 %	7,63 %	21,4 %	8,1 %	0,35 %
44 %	0,69 %	26,7 %	4,2 %	—
70 %	0,19 %	24,4—27,7	4,2 %	0,28 %
75 %	0,36 %	22,2 %	2,2 %	—
100 %	0,24 %	22,8—25,0	3,1 %	—

In einer zweiten, nur 6 Stunden lang durchgeführten Elektrolyse bestimmten wir bei denselben Platten gleichzeitig durch Gasanalyse den Gehalt der Zellengase an Chlor, Kohlensäure und Sauerstoff und berechneten daraus in üblicher Weise die Stromausbeute.

Die Menge der Kohlensäure, welche durch anodische Oxydation der Kohle entstanden ist, gibt einen Begriff von ihrer Angreifbarkeit. Bei der ersten Gasanalyse wird leicht eine zu kleine Kohlensäuremenge erhalten, weil in der Flüssigkeit davon zurückgehalten wird. Solche offenbar zu niedrigen Zahlen sind in den folgenden Tafeln eingeklammert.

Tafel 4 (ungraphitierte Kohle mit 0 % Graphit).

Zeit nach Beginn in Stunden	Chlor (in Prozenten der im Knallgascoulometer entwickelten Sauerstoffmenge)	Kohlensäure	Sauerstoff	Stromausbeute
1	0,8 %	(2,5 %)	9,2 %	(87,5 %)
2	2,0 %	14,4 %	11,7 %	71,9 %
3	3,6 %	14,4 %	11,8 %	70,2 %
4	1,5 %	14,6 %	9,7 %	74,2 %
5	3,4 %	13,9 %	10,4 %	72,3 %
6	2,6 %	11,2 %	11,2 %	75,0 %

Tafel 5 (Kohle mit 44 % Graphit).

Stunden nach Beginn	Chlor	Kohlensäure	Sauerstoff	Stromausbeute
1	0,2 %	1,3 %	19,7 %	78,8 %
2	0,5 %	1,9 %	21,8 %	75,8 %
3	0,6 %	3,8 %	21,0 %	74,6 %
4	0,9 %	10,5 %	14,1 %	74,5 %
5	0,2 %	7,0 %	11,6 %	81,2 %
6	1,7 %	8,5 %	14,5 %	75,3 %

Tafel 6 (Kohle mit 70 % Graphit).

Stunden nach Beginn	Chlor	Kohlensäure	Sauerstoff	Stromausbeute
1	0 %	(0,4 %)	17,9 %	78,7 %
2	1,8 %	8,2 %	16,0 %	74,0 %
3	1,9 %	8,2 %	14,1 %	75,8 %
4	2,8 %	9,0 %	14,8 %	73,4 %
5	2,4 %	10,8 %	14,5 %	72,3 %
6	2,3 %	8,3 %	13,0 %	76,4 %

Tafel 7 (Kohle mit 75 % Graphit).

Stunden nach Beginn	Chlor	Kohlensäure	Sauerstoff	Stromausbeute
1	0,2 %	1,6 %	18,7 %	79,5 %
2	0,9 %	3,5 %	15,9 %	79,7 %
3	0,4 %	3,0 %	14,4 %	82,2 %
4	0,9 %	2,7 %	16,8 %	79,6 %
5	0,9 %	3,8 %	16,5 %	78,8 %
6	0,6 %	3,4 %	14,7 %	81,3 %

Tafel 8 (Kohle mit 100 % Graphit).

Stunden nach Beginn	Chlor	Kohlensäure	Sauerstoff	Stromausbeute
1	0,2 %	2,6 %	19,2 %	78,0 %
2	0,5 %	1,8 %	20,2 %	77,5 %
3	0,7 %	4,0 %	18,9 %	76,4 %
4	0,2 %	4,5 %	16,7 %	78,6 %
5	1,5 %	5,3 %	14,5 %	78,7 %
6	0,5 %	5,1 %	13,9 %	81,5 %

Die folgende Tafel 9 stellt, nach dem Graphitgehalt geordnet, die sich aus den obigen Tafeln 4 bis 8 ergebenden mittleren Stromausbeuten, die während der letzten drei Stunden im Mittel erhaltenen Kohlensäuremengen und die Gewichtsverluste zusammen, welche die Kohlen nach den 6 Stunden aufwiesen.

Tafel 9.

Graphitgehalt	0 %	44 %	70 %	75 %	100 %
Stromausb.	72,7 %	76,7 %	75,1 %	80,2 %	78,6 %
Kohlensäure	13,2 %	8,7 %	9,4 %	3,3 %	5,0 %
Gewichtsverl.	0,28 %	—	0,35 %	—	—

Aus diesen Feststellungen geht hervor, daß die chemische Widerstandsfähigkeit nicht allein vom Graphitgehalt abhängt. Die Kohle mit 70 %



Fig. 2. Ungraphitierte Kohle vor dem Gebrauch.



Fig. 3. Ungraphitierte Kohle nach dem Gebrauch.



Fig. 4. Kohle mit 44 % Graphit vor dem Gebrauch.

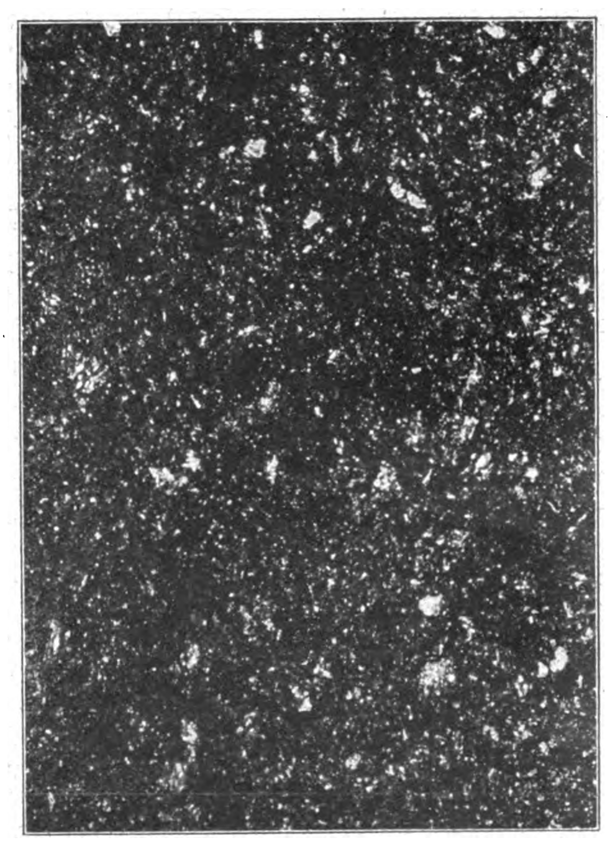


Fig. 5. Kohle mit 44 % Graphit nach dem Gebrauch.

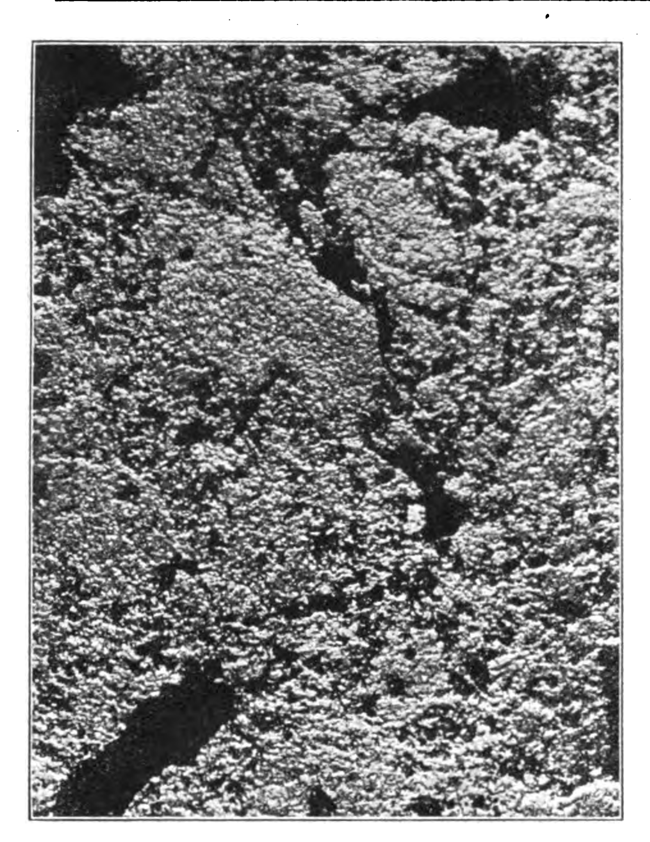


Fig 6. Kohle mit 70% Graphit vor dem Gebrauch.



Fig. 7. Kohle mit 70% Graphit nach dem Gebrauch.

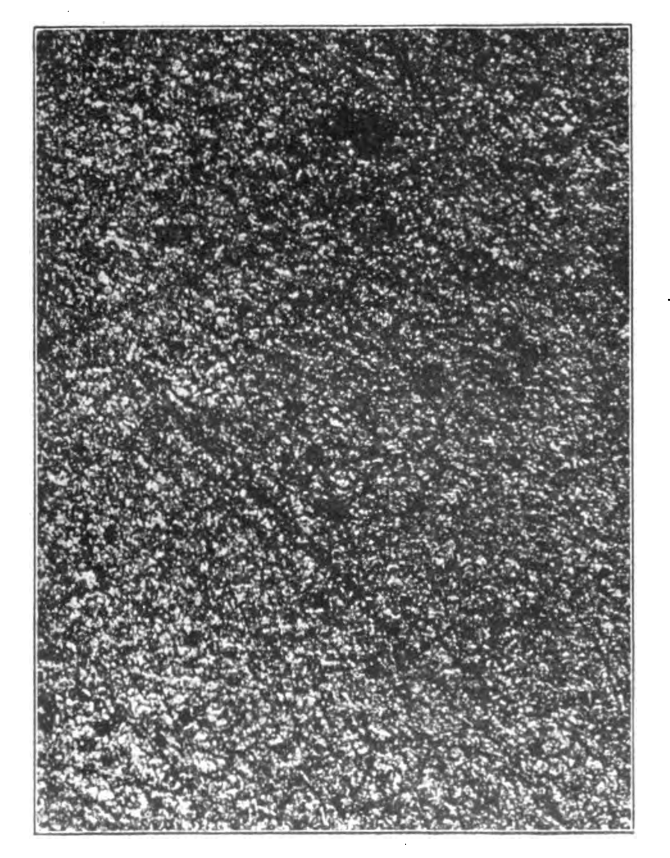


Fig. 8. Kohle mit 75% Graaphit vor dem Gebrauch.



Fig. 9. Kohle mit 75% Graphit nach dem Gebrauch.



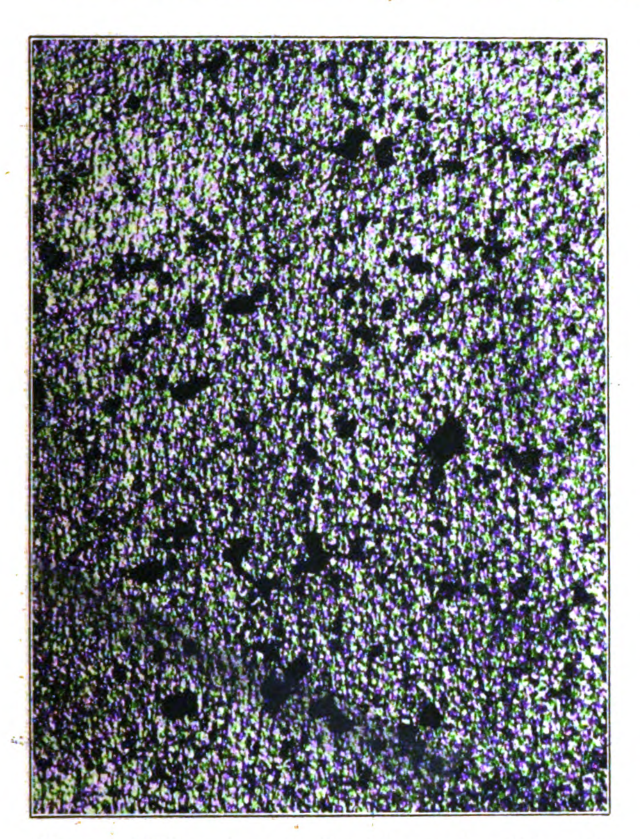


Fig. 10. Kohle mit 100 % Graphit vor dem Gebrauch.

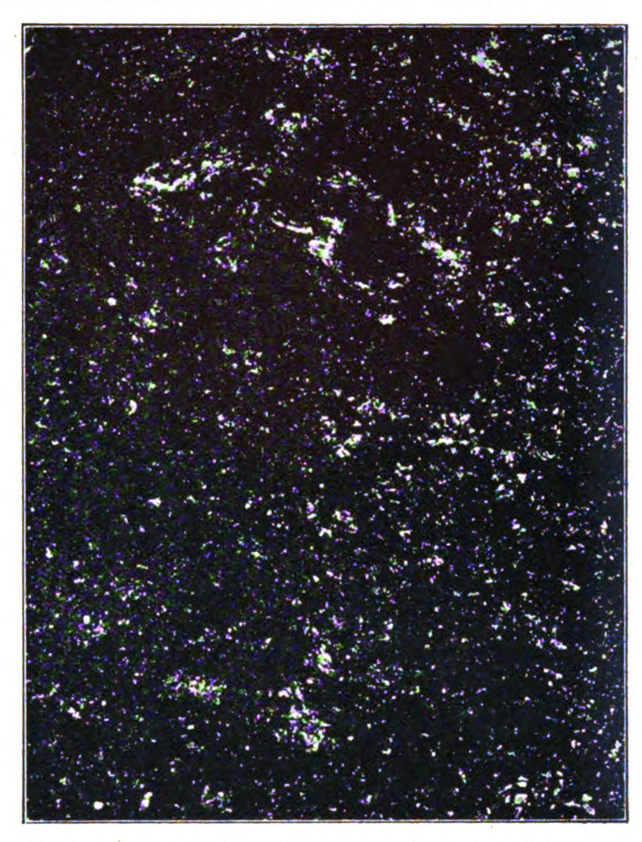


Fig. 11. Kohle mit 100 % Graphit nach dem Gebrauch.

Graphit und sogar die völlig durchgraphitierte Anode sind durch die Elektrolyse stärker angegriffen worden, als man vielleicht auf Grund ihres Graphitgehaltes und ihres geringen Aschengehaltes vermuten mochte.

Dieser scheinbare Widerspruch klärt sich auf, wenn wir das Gefüge der 5 Kohlen untersuchen. Die Figuren 2 bis 11 stellen dies Gefüge bei 30 facher Vergrößerung dar, und zwar erstens vor der Elektrolyse und zweitens nach dem Durchgang von 150 Ah. Die ungraphitierte Kohle (0 % Graphit) weist ein grobes Gefüge auf (Fig. 2) und zeigt sich nach der Elektrolyse (Fig 3) in hohem Grade, aber ungleichmäßig, angegriffen. Die Kohle mit 44 % Graphit (Fig. 4) hat ein feines Gefüge, das einige Löcher aufweist; sie wird durch die Elektrolyse ziemlich gleichmäßig angegriffen (Fig. 5). Bei der 70 prozentigen Anode (Fig. 6) sehen wir ein sehr ungleichmäßiges Gefüge mit großen Löchern; die Elektrolyse frißt hier tiefe Furchen ein (Fig. 7). Ganz im Gegensatz dazu besitzt die 75 prozentige Anode (Fig. 8) ein sehr gleichmäßiges Gefüge, das aber derberes Korn hat als die 44 prozentige; sie wird sehr gleichmäßig angegriffen (Fig. 9). Die völlig durchgraphitierte Kohle schließlich hat ein ziemlich feines Gefüge mit vielen kleinen Löchern (Fig. 10). Mit diesen Löchern hängt auch die ungleichmäßige Porosität (siehe Tafel 3) zusammen. Durch die Elektrolyse wird sie erheblich und etwas ungleichmäßig angegriffen (Fig. 11).

Nunmehr können wir uns von der Eignung der vorliegenden Proben für die Alkalichloridelektrolyse Rechenschaft ablegen und die übliche Annahme, daß gute Durchgraphitierung, welche sich chemisch durch geringen Aschengehalt kennzeichnet, nicht zu hohe Porosität und gleichmäßiges Gefüge für die Lebensdauer der Anode wesentlich sind, durch die Feststellung ergänzen, daß für hohe Belastung ein derberes Korn, wie es Abb. 9 zeigt, das beste zu sein scheint.

Wenn man, um den Graphitgehalt möglichst hoch zu treiben, die Kohle allzulange im Achesonofen beläßt, so lockert sich ihr Gefüge in ungünstiger Weise, indem die als Kitt wirkenden mineralischen Substanzen verschwinden und die außerordentlich kleinen Graphitteilchen zu größeren Blättern wachsen[7]), so daß man schließlich eine leicht zerreibliche Masse erhält. Etwa 75 % Graphit scheint vollauf zu genügen.

Berlin-Charlottenburg, Laboratorium der Technischen Hochschule, Fasenenstr. 87, August 1922.

(Eingelaufen: 19. August 1922.)

1) a. a. O., 686. — 2) K. Arndt und F. Körner, Untersuchungen über künstlichen und natürlichen Graphit, Z.Ang. **35**, 440 (1992). — 3) Z.El.Ch. **23**, 176 (1917). — 4) Der nicht sehr ins Gewicht fallende Unterschied hängt

mit dem geringeren Aschengehalt zusammen. — 5) Der spezifische Widerstand der Elektroden selbst eignet sich nicht so gut für die Ermittelung des Graphitgehaltes, weil er durch das Porenvolumen und andere Umstände erheblich beeinflußt wird. Die gestrichelte Kurve in Fig. 1 gibt für mittleres Porenvolumen und mäßigen Aschengehalt diesen Zusammenhang. — 6) Foerster gibt den Gewichtsverlust nach 350 Ah an, belastet aber nur mit 3,3 A auf den dcm². — 7) Vgl. Ryschkewitsch, Z.El.Ch. 27, 451 (1921).

BESCHREIBUNG EINES HOCHEMPFINDLICHEN PRÄZISIONS-DREHSPUL-INSTRUMENTES FÜR THERMO-ELEKTRISCHE MESSUNGEN DER FIRMA DR. SIEGFR. GUGGENHEIMER A.-G., NÜRNBERG.

Von Oberingenieur *Gorgas*, Nürnberg.

Man verwendet bekanntlich zur genauen Messung von Gleichströmen Drehspulinstrumente nach Deprez-D'Arsonval mit permanentem Magnet und beweglicher Spule. Die Drehspule ist im homogenen Felde des Dauermagnetes angeordnet und erhält den zu messenden Strom mittels zweier Systemfedern zugeführt, die gleichzeitig die mechanische Gegenkraft für das System bilden. Die Instrumente besitzen eine vollkommen proportionale Teilung. Um die Ablesegenauigkeit zu erhöhen, werden die Instrumente für Laboratoriumsmessungen mit Spiegelablesung und Schneidezeiger ausgeführt.

Gemäß den Fortschritten namentlich in der Wärmetechnik sind die Forderungen, die an die Empfindlichkeit der Systeme gestellt werden, ständig größer geworden, so daß empfindliche Laboratoriums-Instrumente, die für Strom- und Spannungsmessungen gebaut sind, für thermoelektrische Messungen nicht mehr ausreichen, weil die von Thermo-Elementen erzeugten Energien nur sehr gering sind.

Lange Jahre hindurch verwendete man für Strom- und Spannungsmessungen, Millivoltmeter mit einem Stromverbrauch von 150 mA bei 150 mV und 1 Ohm Widerstand, allmählich verlangte man jedoch eine viel größere Empfindlichkeit und Herabsetzung des Stromverbrauches, so daß Instrumente mit 30 mA Stromverbrauch bei 60 mV und 2 Ohm Widerstand und schließlich hochempfindliche Instrumente mit 4,5 mA bei 45 mV und 10 Ohm Widerstand ausgeführt wurden. Die letzteren Instrumente besitzen den außerordentlichen Vorteil des geringen Spannungsabfalles, bei Benutzung äußerer Stromnebenschlüsse, wodurch diese geringe Dimensionen erhal.en. Für thermo-elektrische Messungen, namentlich in Verbindung mit Pyrometern, werden Instrumente benötigt, die ungefähr die nachfolgenden geringen Energien zu messen gestatten: Thermo-Elemente, Eisen-Konstantan 31,2 mV ca. 0,6 mA (mit Rücksicht auf den Zuleitungswiderstand), Thermo-Elemente, Kohle-Nickel 36,3 mV ca. 0,4 mA (mit Rücksicht auf den Zuleitungswiderstand), Thermo-Elemente, Platin-Platin-Rhodium 16,9 mV ca. 0,4 mA (mit Rücksicht auf den Zuleitungs- widerstand).

Die Firma Dr. Siegfr. Guggenheimer A.-G., Fabrik elektrischer Meßinstrumente, Nürnberg hat für diese Messungen ein hochempfindliches mV konstruieren lassen, das im folgenden beschrieben wird und dessen Endausschlag bereits bei 15 mV und bei dem sehr geringen Strom von 0,1 mA erfolgt. Der innere Widerstand beträgt demnach 150 Ohm. Das Drehmoment des Systems ist 0,02 gcm bei einem Ausschlagswinkel von 90° und einer Zeiger-Länge von 103 mm.

Beschreibung: Zur Erzeugung eines starken Magnetfeldes ist zwecks Erzielung einer großen Länge ein grifförmig gebogener Hufeisenmagnet (1) (Fig. 1) aus Wolframstahl vorgesehen. Bekanntlich müssen solche Magnete aus bestem Stahl hergestellt und künstlich gealtert sein, damit der Magnetismus möglichst konstant bleibt. Sehr gut bewährt hat sich Wolframstahl. Die Feldstärke des Magnetes beträgt 412, sie kann in geringen Grenzen durch einen magnetischen Nebenschluß (14) reguliert werden. An den Magneten sind zwei zylindrische Polschuhe (2) aus gezogenem Profileisen (Schmiedeeisen) angeschraubt, zwischen

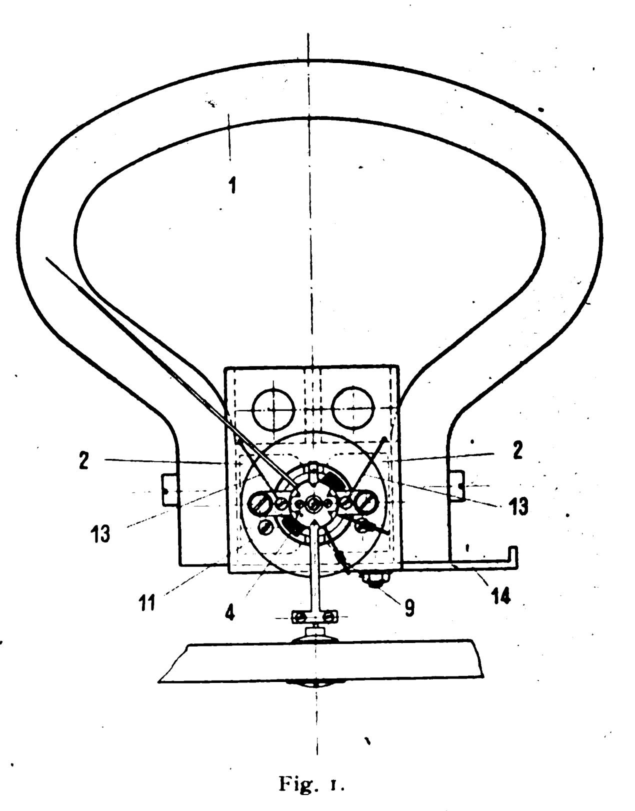


Fig. 1.

denen sich ein zylindrischer Polkern (3) aus Schmiedeeisen befindet.

Von wesentlichem Einfluß auf die Empfindlichkeit des Systems und die Konstanz des Magnetes ist der Luftspalt zwischen Polschuhen und Polkern, der so klein wie möglich sein muß. Er ist für das Instrument auf das geringmöglichste Maß von 1,5 mm herabgesetzt.

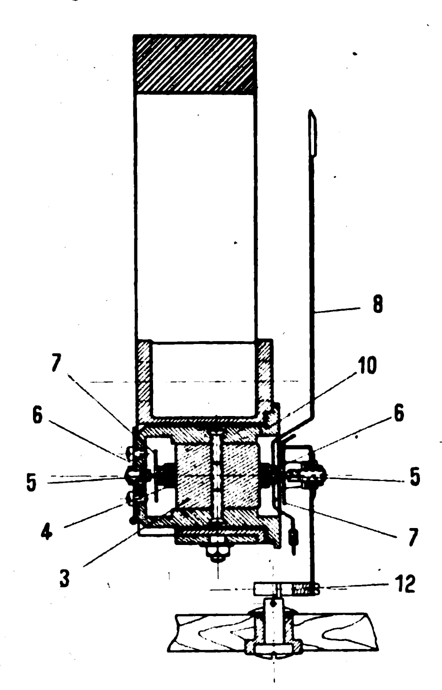


Fig. 2.

In dem Luftspalt ist die frei aus 4 Lagen 0,1 mm Aluminiumdraht 1 $\times$ S. gewickelte Spule in Form eines Rähmchens (4) zwischen Spitzen angeordnet. Die Achse ist nicht durchgehend ausgebildet, sondern besteht aus zwei Teilen (5—5), die auf jeder Seite auf das Rähmchen mittels zweier kleiner Plättchen (6—6) aufgekittet sind. Der Hauptvorzug dieser Anordnung ist die Federung in der Achsenrichtung, wodurch eine Beschädigung der Spitzen vermieden wird. Das Gewicht des Rähmchens beträgt nur 0,48 g, die Dimensionen sind 18 $\times$ 23,5 mm.

Die Stromzuführung für die Drehspule vermitteln zwei Spiralfedern aus Phosphorbronze (7—7), die an den Achsen befestigt sind und gleichzeitig die Gegenkraft für das System bilden. Da die Genauigkeit des Instrumentes in hohem Maße von der richtigen Dimensionierung der Federn abhängt, so ist besonders gutes Material für diese verwendet worden, so daß keine elastische Nachwirkung stattfindet.

Auf dem oberen Teil der Achse ist der Zeiger (8) befestigt. Er ist 103 mm lang und besteht aus Aluminiumrohr, damit das Gewicht des beweglichen Systems möglichst leicht wird. Das Gesamtgewicht des beweglichen Systems bestehend aus Rähmchen, Spiralfedern, Achsen und Zeiger beträgt nur 1 g. Die Balancierung des Zeigersystems wird durch zwei, um ca 30^0 versetzte, Gegenmuttern (9) erreicht.

Um das Instrument in jeder Weise technisch vollkommen zu gestalten, ist auf eine leichte und schnelle Auswechselbarkeit des Systems Bedacht genommen. Zu diesem Zwecke ist das Rähmchen mit Spiralfedern, Zeiger usw. zusammen mit dem Polkern an einem Zentrierkörper (10) aus Spritzguß angeordnet, der an den Polschuhen mittels zweier Schrauben (11) befestigt wird. Man ist also imstande, durch Lösen der beiden Schrauben sofort mit einem Griff das ganze System herauszunehmen.

Ferner dient eine nach außen geführte Vorrichtung (12) zum genauen Einstellen des Zeigers auf 0, falls auf dem Transport eine Verstellung eingetreten sein sollte. Zwei Anschlagstahlfedern (13) verhindern eine Beschädigung des Systems bei einer evtl. Überlastung. Um die Ablesefehler auf ein Minimum zu reduzieren, ist der Zeiger mit einem Spiegel unterlegt und hat Schneideform.

Das Instrument ist zusammen mit dem erforderlichen Vorschaltwiderstand aus Manganin in einem polierten Kasten aus Nußbaumholz 200 $\times$ 200 $\times$ 90 mm) eingebaut.

Für die schnelle Ausführung von Millivolt-Messungen ohne Verwendung eines Thermo-Elementes ist es von wesentlichem Vorteil, daß die Einstellung des Zeigers in einigen Sekunden erfolgt. Um die Einstelldauer auf ein Minimum zurückzuführen, ist eine von außen zugängliche Drucktaste vorgesehen, die beim Drücken das Drehspulsystem über einen Widerstand von 1 Ohm kurzschließt, so daß die Einstellung des Zeigers für Vollausschlag nur 3 Sekunden beträgt. Gleichzeitig dient dieser durch Drehen feststellbare Druckknopf zur Dämpfung des Zeigersystems auf dem Transport.

Das beschriebene hoch-empfindliche Drehspulinstrument, für dessen Teile nur das allererstklassige Material verwendet wird, stellt in der elektrischen und mechanischen Ausführung eines der besten zur Zeit in der Meßtechnik hergestellten Instrumente dar. Es besitzt vor allen Dingen den wesentlichen Vorteil einer einfachen und bequemen Handhabung für die Praxis gegenüber den Instrumenten mit mechanisch sehr empfindlichen Bandaufhängungen, die viel vorsichtiger behandelt werden müssen. Beim Postversand, bei dem heute in der denkbar brutalsten Weise verfahren wird, hat es sich als völlig unempfindlich erwiesen.

(Eingelaufen: 15. August 1922.)



DER DAMPFDRUCK EINIGER SALZE. III.

Von *H. v. Wartenberg* und *O. Bosse*.

(Anorgan.-chem. Institut der Techn. Hochschule.)

§ 23. Um die in den vorhergehenden Arbeiten[1]) entwickelte experimentelle Methode voll auszunutzen, wurden noch einige Salze untersucht, welche sich hierfür eignen. Die einzelnen Messungen mögen in derselben Anordnung wie früher aufgeführt sein.

AgCl 3 Versuchsreihen (im Quarzrohr).

Pmm	t° C beob.	t° C ber.	Δ t
59,1	1255	1238	+ 17
78,8	1268	1268	o
104,4	1300	1299	+ 1
113,4	1308	1308	o
155,8	1343	1344	— 1
177,8	1364	1360	+ 4
203,2	1378	1376	+ 2
234,6	1397	1394	+ 3
281,5	1419	1417	+ 2
289,5	1414	1420	— 6
336,8	1442	1441	+ 1

$$\log P\ at = \frac{-44257}{4{,}571 \cdot T} + 5{,}298.$$

Schmelzpunkt: 449° C Siedepunkt: 1554° C (extrapol.)
451° C 2,5 (Carnelly).

§ 24. Cu_2Cl_2 2 Versuchsreihen (im Quarzrohr).

Pmm	t° C beob.	t° C ber.	Δ t
61,5	878	878	o
75,6	907	907	o
170,8	1036	1037	— 1
208,6	1073	1073	o
258,0	1115	1114	+ 1
258,5	1117	1115	+ 2
407,1	1217	1211	+ 6
537,3	1277	1276	+ 1
675,9	1335	1335	o
769,7	1369	1370	— 1

1 Versuchsreihe im Pt-Rohr.

Pmm	t° C beob.	t° C ber.	Δ t
178,8	1045	1045	o
213,7	1080	1078	+ 2
290,0	1144	1138	+ 6
386,4	1208	1199	+ 9
524,3	1277	1270	+ 7
747,7	1362	1362	o

$$\log P\ at = \frac{-19258}{4{,}571 \cdot T} + 2{,}573.$$

Schmelzpunkt: 430° C (Carnelly 434° + 4). Siedepunkt: 1367° C.

§ 25. Cu_2Br_2, 1 Versuchsreihe (im Platinrohr). Das Salz wurde hergestellt, indem ein Teil Kupfersulfat mit 1 Teil Kupferspänen und 4 Teilen Kaliumbromid in 10 Teilen Wasser 5 Minuten bis zur Entfärbung gekocht wurde und in 20 Teile mit etwas Essigsäure angesäuertem Wasser gegossen wurden.

Pmm	t° C beob.	t° C ber.	Δ t
145,9	997	993	+ 4
268,6	1108	1104	+ 4
454,8	1215	1216	— 1
592,3	1279	1280	— 1
779,2	1351	1352	— 1

$$\log P\ at = \frac{-19075}{4{,}571 \cdot T} + 2{,}5794.$$

Schmelzpunkt: 483° C. Siedepunkt: 1345° C.

§ 26. Cu_2J_2 1 Versuchsreihe (im Quarzrohr). Kupfersulfat wurde nach Zusatz von Jodkalium mit $Na_2S_2O_3$ gefällt, durch Kolloidfilter filtriert, zuletzt mit Alkohol gewaschen und mit konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum getrocknet. Das Salz dissoziierte stark, weshalb nicht bis zum Siedepunkt gegangen wurde.

Pmm	t° C beob.	t° C ber.	Δ t
174	991	992	— 1
263,3	1068	1064	+ 4
389,5	1154	1141	+ 13

$$\log P\ at = \frac{-19257}{4{,}571 \cdot T} + 2{,}690$$

Schmelzpunkt: 588° C (601 ± 3 Carnelly). Siedepunkt: 1293° C.

§ 27. $PbCl_2$ 2 Versuchsreihen (im Quarzrohr).

Pmm	t° C beob.	t° C ber.	Δ t
96,9	770	771	— 1
168,4	814	814	o
305,1	873	865	+ 8
382,0	881	886	— 5
545,6	927	920	7
648,9	938	938	o
767,2	954	955	— 1

$$\log P\ at = \frac{-28518}{4{,}571 \cdot T} + 5{,}085.$$

Schmelzpunkt: 498° C (Carnelly 498 ± 2,5). Siedepunkt: 954° C.

§ 28. $PbBr_2$ 2 Versuchsreihen (im Quarzrohr). Das Salz dissoziierte ein wenig.

Pmm	t° C beob.	t° C ber.	Δ t
87,1	735	734	+ 1
196,4	796	796	o
378,9	849	851	— 2
381,9	852	852	o
585,5	890	891	— 1
591,9	900	892	+ 8
761,1	916	916	o
761,1	918	916	+ 2

$$\log P\ at = \frac{-28180}{4{,}571 \cdot T} + 5{,}183.$$

Siedepunkt: 916°.

PbJ_2 wurde wegen der voraussichtlich starken Dissoziation nicht untersucht.



§ 29. PbF_2 2 Versuchsreihen (im Platinapparat).

Das durch Fällen einer Bleiacetatlösung gewonnene Fluorid wurde oberflächlich bei niedriger Temperatur getrocknet und erst im Versuchsrohr in reiner N_2-Atmosphäre entwässert und das saure Fluorid zerstört. Wurde diese Operation an der Luft im Platintiegel im elektrischen Ofen vorgenommen, so war das Salz stets gelblich gefärbt.

Pmm	t° C beob.	t° C ber.	Δ t
100,7	1078	1077	— 1
121,8	1095	1095	0
268,6	1173	1173	0
376,3	1212	1210	+ 2
480,1	1240	1238	+ 2
603,3	1262	1264	— 2
754,5	1289	1291	— 2

$$\log P\,at = \frac{-39425}{4{,}571 \cdot T} + 5{,}510\,.$$

Schmelzpunkt: 818° C (Sandonini 824°). Siedepunkt: 1292° C.

§ 30. TlCl 3 Versuchsreihen (im Platinapparat).

Pmm	t° C beob.	t° C ber.	Δ t
129,6	665	664	+ 1
208,5	698	698	0
253,8	713	713	0
295,3	725	725	0
385,6	746	747	— 1
442,5	760	758	+ 2
478,9	765	765	0
568,8	780	780	0
591,7	783	783	0
653,6	791	792	— 1
767,4	807	807	0

$$\log P\,at = \frac{-25108}{4{,}571 \cdot T} + 5{,}093\,.$$

Schmelzpunkt: 430° C (Sandonini 429°). Siedepunkt: 806° C.

§ 31. TlBr 2 Versuchsreihen (im Platinapparat).

Pmm	t° C beob.	t° C ber.	Δ t
70,8	634	631	+ 3
186,8	695	698	— 3
307,9	736	737	— 1
396,7	757	757	0
484,6	778	775	+ 3
565,9	791	788	+ 3
650,8	801	801	0
773,6	817	817	0

$$\log P\,at = \frac{-25164}{4{,}571 \cdot T} + 5{,}059\,.$$

Schmelzpunkt: 456° C (Carnelly 458° + 2). Siedepunkt: 815° C.

§ 32. TlJ 2 Versuchsreihen (im Platinapparat).

Tmm	t° C beob.	t° C ber.	Δ t
159,2	693	693	0
274,0	735	735	0
385,8	763	763	0
477,6	782	781	+ 1
591,4	801	800	+ 1
667,3	811	812	— 1
748,6	822	822	0

$$\log P\,at = \frac{-25168}{4{,}571 \cdot T} + 5{,}021\,.$$

Schmelzpunkt: 440° C (Carnelly) 439° ± 1,5). Siedepunkt: 824° C.

§ 33. TlF.

Das TlF wurde durch Lösen des Sulfids in wäßriger Lösung hergestellt und das Salz durch vorsichtiges Eindampfen gewonnen. Da es schon unterhalb 300° siedet, wurde es in einem im Schwefelbade erwärmten Platinrohr erhitzt, das oben einen doppelt durchbohrten Gummistopfen trug, durch welchen ein ca. 4 mm weites Platinrohr in die Schmelze ragte als Schutzrohr für ein Thermometer, während die andere Bohrung mit dem Quecksilbermanometer in Verbindung stand. Die vollkommene Entwässerung und Zerstörung des sauren Fluorids wurde im Stickstoffstrom vorgenommen, trotzdem zeigte starke Druckzunahme im Manometer und Schwärzung der Schmelze (Tl_2O), daß durch Spuren zurückgehaltenen Wassers Zersetzung eingetreten war. Die Messungen sind nur angenähert.

Pmm	t° C beob.	t° C ber.	Δ t
431	282	284	— 2
453	285	285	+ 2
587	292	292	0
753	298	298	0

$$\log P\,at = \frac{-25152}{4{,}571 \cdot T} + 9{,}639\,.$$

Siedepunkt: 298° C.

Die Thalliumsalze zeigen auffälligerweise die umgekehrte übliche Reihenfolge der Siedetemperaturen; am höchsten siedet das Jodür, am niedrigsten, und zwar ganz abnorm niedrig, das Fluorür, während sonst die Fluoride abnorm hoch sieden und die Jodide am tiefsten.

§ 34. Es wurden noch untersucht mit negativem Erfolge:

$BaCl_2$: bei 80 mm und 1546° noch kein Sieden.
$CaCl_2$: bei 62 mm und 1546° noch kein Sieden.
$CaBr_2$: bei 180 mm und 1536° kein Sieden, bei 104 mm und 1536° Explosion durch Siedeverzug. Das Salz greift Platin heftig an.
B_2O_3: bei 138 mm und 1501° kein Sieden. Schmelze sehr dickflüssig wie Olivenöl.

Da mit der Apparatur keine höheren Temperaturen ohne Überanstrengung erreichbar waren, konnten diese und weitere Salze nicht untersucht werden,

§ 35. In § 22[2]) war erwähnt, daß die Fluoride Doppelmoleküle bei Dampfdichtebestimmungen ergäben. Die Wiederholung dieser Versuche zeigte jedoch, daß diese Angabe unrichtig ist. Die Untersuchungen wurden in der Weise angestellt, daß die Salze in Eimerchen aus Platinrohr in der Nernstschen Dampfdichteapparatur[3]) in eine Iridiumbirne geworfen wurden und die durch den entwickelten Dampf bedingte Volumzunahme an

der Verschiebung eines Quecksilbertropfens in einer geteilten Capillare gemessen wurde. Die Gasfüllung bestand aus reinem Stickstoff. Die Temperatur wurde, um den Ofen nicht zu überlasten und evtl. Dissoziation zu vermeiden, höchstens 100° über dem Siedepunkt gehalten. Die Schwierigkeit war nun, die Flußsäure aus den sauren Alkali-Fluoriden zu entfernen, ohne daß durch Luftzutritt das Salz alkalisch wurde und Kohlensäure anzog. Bei den kleinen Substanzmengen von etwa 1 bis 3 mg genügen schon kleine Mengen Kohlensäure zur völligen Umwandlung in Carbonat. Wirft man dieses Carbonat dann in die Birne, so dissoziiert es und es tritt auch eine Volumvermehrung ein und zwar für 2 Atome Metall 1 Molekül Gas, so daß dadurch eine scheinbare Dampfdichte vorgetäuscht wird, die einem Doppelmolekül entspricht. Unter diesen Umständen bleibt aber nach der Entwickelung des Gases der Quecksilbertropfen in Ruhe nach Erreichen seines Anschlages, während sonst das verdampfte Salz allmählich in den kalten Hals sich niederschlägt und die Volumvermehrung wieder zurückgeht. Dieses war bei den früheren Versuchen eingetreten, aber nicht beachtet.

§ 36. Die Abdissoziation der Flußsäure erfolgt aus den sauren Fluoriden mitunter nur sehr schwierig. Es wurden darüber Versuche angestellt, indem die verschiedenen Fluoride mit überschüssiger Flußsäure zur Trockne gedampft und in einem 10 cm langen verschlossenen Fingertiegel im elektrischen Ofen langsam erwärmt wurden. Der Fingertiegel hing am Platindraht an einer Wage, so daß an der Gewichtsabnahme konstatiert werden konnte, bei welcher Temperatur das saure Fluorid zerfiel. Es ergab sich folgende Tabelle für die ungefähren Zerfallstemperaturen:

LiFHF	unter 200°,			
NaFHF	bei ca. 270°,			
KFHF	zwischen	310	bis	440°,
CsFHF	„	500	„	600°,
RbFHF	„	550	„	670°.

§ 37. Infolgedessen mußten die kleinen mit einem Platinstöpfchen verschlossenen (wegen der großen Hygroskopizität) Platinröhrchen, welche mit den sauren Fluoriden gefüllt waren, sehr vorsichtig erwärmt werden auf einer Sparflamme. Ob ein Versuch mit einwandfreiem Salze angestellt war, ergab ohne weiteres die nachträgliche Prüfung auf Alkalität.

Die Tabelle gibt die Versuchsergebnisse wieder, wobei die Anzahl der Skalenteile n, um welche der Quecksilbertropfen wanderte, auch aufgeführt ist. Jeder Skalenteil entsprach 0,02241 cm³.

Nr.	Salz	Gewicht in mg	n Skalenteile	Versuchs-temperatur	Siedepunkt	M beob.	M ber.
1	Cu_2Cl_2	2,95	15,1	1450°	1367°	213	198 (Cu_2Cl_2)
2	„	2,83	14,3	1450°	1367°	216	„
1	PbF_2	3,65	14	1440°	1292°	277	245 Pb_1F_2
2	„	5,18	18,6	1440°	1292°	296	„
3	„	2,38	8,4	1370°	1292°	299	„
4	„	4,10	14,3	1370°	1292°	302	„
5	„	2,98	10,3	1320°	1292°	307	„
6	„	4,30	15,1	1370°	1292°	302	„
1	KF	1,40	20,8	1550°	1505°	71,1	58,1 KF
2	„	0,90	14,5	1550°	1505°	65,6	„
3	„	1,00	15,8	1550°	1505°	66,9	„
1	RbF	3,29	24,40	1500°	1410°	147	104,5 RbF
2	„	2,10	14,8	1500°	1410°	150	„
3	„	2,50	24,4	1490°	1410°	109,5	„
4	„	1,20	11,3	1490°	1410°	113,5	„
5	„	2,30	18,2	1490°	1410°	135	„
6	„	3,00	27,2	1510°	1410°	116	„
7	„	1,60	14,6	1510°	1410°	115	„
1	CsF	4,41	26,8	1360°	1251°	173	151,8 CsF
2	„	0,70	4,8	1360°	1251°	153	„
3	„	3,90	24,1	1380°	1251°	170*)	„
4	„	1,10	7,8	1370°	1251°	146	„
5	„	1,30	8,8	1370°	1251°	156	„
6	„	1,67	10,6	1370°	1251°	166	„

*) Hg-Tropfen ging nicht ganz zurück, Analyse des Salzes ergab, daß es fast zu 50% zersetzt war. Das saure Fluorid war vor dem Gebläse zerstört worden.

Wie die Tabelle zeigt, haben die Fluoride außer vielleicht PbF_2 praktisch ein normales Molekulargewicht, während Cu_2Cl_2, wie bekannt, Doppelmoleküle bildet. In der Tat wäre es auch überraschend, wenn die durchweg einwertigen Metalle so starke Nebenvalenzen entwickelten, welche bei so hohen Temperaturen noch zu stabilen Verbindungen führten. Es wären für die Molekülbindung Wärmetönungen von der Größenordnung 50 bis 100000 cal nötig. Die Doppelver-



bindung H_2F_2 ist bekanntlich schon bei 80° C völlig zerfallen.

§ 38. Mit diesen Bestimmungen dürfte die Anwendbarkeit der Beobachtung der Siedepunkte in Platin- oder Quarzgefäßen erschöpft sein.

Für die höher siedenden Salze kommt vorläufig nur die Methode von Herrn Ruff, die auf der Beobachtung der Verdampfungsgeschwindigkeit beruht, in Frage.

Zusammenfassung.

Es wurden nach früher entwickelten Methoden die Dampfdrucke einer Reihe von Sätzen gemessen ($AgCl$, Cu_2Cl_2, — Br_2, — S_2, $PbCl_2$ — Br_2, — F_2, $TlCl$, — Br, — S, — F) und aus einfachen Dampfdruckformeln die Verdampfungswärme berechnet. Die Bestimmung der Dampfdichten der Alkalifluoride ergab nur einfache Moleküle im Dampfzustand.

(Eingegangen: 19. August 1922.)

1) Z.El.Ch. **27**, 162 u. 568 (1921). — 2) Z.El.Ch. **27**, 573 (1921). — 3) Anordnung nach von Wartenberg, Z.a.Ch. **56**, 320.

DIE DISSOZIATION DER CHLORIDE ZWEIWERTIGER METALLE IN WÄSSERIGER LÖSUNG.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt Berlin-Charlottenburg.)

Von *A. Günther-Schulze.*

Vor kurzem habe ich mit Hilfe von Permutit gezeigt, daß die einfachen komplexen Kationen $CuR^{\cdot}$, wo R ein einwertiges Säureradikal ist, in fast sämtlichen untersuchten wäßrigen Kupfersalzlösungen selbst bei den größten angewandten Verdünnungen vorhanden sind, und daß die höheren Komplexe $Cu_2R^{\cdot}_3$ sicherlich in den konzentrierten Lösungen von $CuCl_2$ in größeren Mengen vorkommen.

Die vorliegende Arbeit ist die damals in Aussicht gestellte Ausdehnung der Untersuchung auf die Chloride der übrigen geeigneten zweiwertigen Metalle.

Statt des bei der ersten Untersuchung benutzten Kaliumpermutits wurde Ammonpermutit verwandt. In bezug auf den Basenaustausch gleichen sich diese beiden Permutite sehr weitgehend. Für die Analyse der mit dem Permutit in Berührung gewesenen Lösung bietet jedoch die Verwendung des Ammonpermutits den großen Vorteil, daß das aus ihm in die Lösung übergehende Ammon die Analyse nicht stört, so daß diese fast stets so ausgeführt werden kann, als ob das zu untersuchende Metallsalz allein anwesend wäre. Es könnten infolgedessen die meisten Metalle als Sulfate durch einfaches Abrauchen der eingedampften Lösung mit Schwefelsäure ohne vorheriges Fällen und Abfiltrieren bestimmt werden, was neben dem Vorzug der Einfachheit auch noch den der größeren Genauigkeit mit sich bringt.

Zwei Versuchsreihen wurden ausgeführt, die eine mit möglichst konzentrierten, die andere mit roh auf 1 n eingestellten Lösungen. Stets wurden 3 g lufttrockener Ammonpermutit mit 3,34 Mol Kristallwasser verwandt. Die Menge der Lösung war bei den konzentrierten Lösungen 10 cm³, bei den 1 n 25 cm³. Die Lösung blieb in der Regel unter häufigem Schütteln 4 Tage lang in Berührung mit dem Permutit. Sodann wurden zugleich die Ausgangslösung und die Gleichgewichtslösung analysiert, und zwar wurden die Analysen so weitgehend wie möglich als Parallelanalysen mit genau der gleichen, mit derselben Pipette entnommenen Lösungsmenge, den gleichen Mengen Reagenzien und Waschwasser in genau gleicher Weise ausgeführt, so daß die relativen Fehler auf ein Mindestmaß beschränkt wurden. Das war nötig, weil die maßgebenden Werte Differenzen aus dem Gehalt der Lösung an Metall und Chlor vor und nach dem Zusammenbringen der Lösung mit dem Permutit waren.

Als Beispiel diene der Gang einer Untersuchung von 1 n $CaCl_2$-Lösung.

1. 4 Tage nach dem Zusammenbringen von 3 g lufttrockenem Ammonpermutit mit 25 cm³ 1 n $CaCl_2$-Lösung wurden sowohl von der Ausgangslösung wie von der mit dem Permutit in Berührung befindlichen Lösung („Gleichgewichtslösung") je 5 cm³ entnommen und das darin befindliche Cl mit $AgNO_3$ als AgCl gefällt und gewogen.

2. Je 2,5 cm³ beider Lösungen wurden in einem Platintiegel eingedampft, mit überschüssiger Schwefelsäure abgeraucht, geglüht und das Ca als $CaSO_4$ gewogen. Auf 25 cm³ Lösung umgerechnet ergaben sich folgende Werte:

Ausgangslösung:	23,92	Milliäquiv.	Ca
	23,75	„	Cl
Gleichgewichtslösung:	19,36	„	Ca
	23,85	„	Cl

Hiernach waren in den Permutit eingewandert die Mengen:

a = 4,56 Milliäquiv. Ca; c = — 0,10 Milliäqiv. Cl.

An diesen Zahlen ist jedoch noch eine Korrektur anzubringen. Der benutzte Ammonpermutit hatte wie angegeben 4,34 Mol H_2O. In Berührung mit wäßriger Lösung hat Ammonpermutit 5 Mol H_2O, also entzog der Ammonpermutit beim Einbringen in die Lösung dieser 0,66 Mol H_2O. Calciumpermutit hat in Berührung mit wäßriger Lösung 6 Mol H_2O. Nach Eintritt des Gleichgewichts bestand der Permutit in dem als Beispiel ange-

führten Versuch zu 32 % aus Calciumpermutit und 68 % aus Ammonpermutit, infolgedessen hatte er der Lösung insgesamt 0,128 g Wasser entzogen, so daß diese nicht mehr 25 cm^3 sondern nur noch 24,87 cm^3 betrug, also konzentrierter geworden war. Damit errechnen sich folgende genauen Werte für die Gleichgewichtslösung:

19,26 Milliäqiv. Ca
23,73 „ Cl

Also in den Permutit gegangen:

a = 4,66 Milliäqiv. Ca
c = 0,02 „ Cl $\frac{a}{c} = 233.$

Zur Beurteilung der Zahlen a, c und $\frac{a}{c}$ sei an folgendes erinnert. Angenommen, es seien in der Lösung nur die Ionen MeCl˙ und Cl′ vorhanden, dann wandern für jedes aus dem Permutit austretende Äquivalent NH_4 1 Äquivalent MeCl˙, also 1 Äquivalent Cl und 2 Äquivalente Me in den Permutit hinein. Es wird also a = 2, c = 1, $\frac{a}{c} = 2$. Sind andererseits im Elektrolyten nur die Ionen Me˙˙ und Cl′ vorhanden, so wird c = 0, $\frac{a}{c} = \infty$.

Ist also $2 < \frac{a}{c} < \infty$, so sind sowohl Me˙˙ als auch MeCl′ in den Permutit eingewandert, und zwar von den letzteren um so mehr, je kleiner $\frac{a}{c}$ ist. Sind beispielsweise zur Hälfte MeCl˙, zur anderen Hälfte Me˙˙-Ionen eingewandert, so wird $\frac{a}{c} = 3$ usw. Wird $\frac{a}{c} < 2$, so müssen noch höhere Komplexe wie Me_2Cl_3 vorhanden sein.

Die folgende Tabelle 1 enthält die Art der analytischen Bestimmung der untersuchten Metalle. Die Salze waren sämtlich von der Firma Kahlbaum bezogen.

Die Messungen hatten folgende Ergebnisse. Aus Tabelle 2 folgt:

1. Bei den höchsten erreichbaren Konzentrationen sind bei den meisten zweiwertigen Chloriden beträchtliche Mengen MeCl˙ vorhanden, bei Mg, Ni, Cu treten sogar noch höhere Komplexe in größerer Menge auf.

2. Die erste Dissoziationsstufe $MeCl_2$ = MeCl˙ + Cl′ überwiegt in den konzentrierten Lösungen die vollständige Dissoziation $MeCl_2$ = Me˙˙ + Cl′ + Cl′ um so mehr, je kleiner der Ionenradius der Kationen der benutzten Metalle ist. Die Erscheinung tritt am charakterischsten bei den Erdalkalien hervor. Bei Barium sind fast nur Me˙˙-Ionen vorhanden, bei Strontium ist der Anteil der MeCl˙-Ionen schon beträchtlich, bei Ca beträgt er die Hälfte aller Kationen und bei Mg ist die Komplexbildung bereits zu den höheren Komplexen Me_2Cl_3 fortgeschritten.

Zur Beurteilung der Werte $\frac{a}{c}$ der Tabelle 3 ist folgendes zu beachten:

a und c sind, wie bereits erwähnt, Differenzen zweier unter möglichst gleichartigen Bedingungen gemessener Werte. Die Menge 0,025 mäq. entspricht 1 ‰ der gemessenen Mengen. Damit also die Werte a und insbesondere c auf diesen Betrag sicher sind, müssen die beiden Einzelmessungen wesentlich genauer als 1 ‰ sein, wofür ich nicht einstehen möchte. Ich möchte die Genauigkeitsgrenzen bei c zu bestenfalls ± 0,05 mäq. angeben. Infolgedessen haben die Zahlen $\frac{a}{c}$, sobald sie größer als etwa 20 sind, keine spezielle Bedeutung mehr, sondern können in diesem Falle zu ∞ angenommen werden.

Aus Tabelle 3 folgt:

1. Die erste Dissoziationsstufe tritt mit zunehmender Verdünnung gegenüber der zweiten schnell zurück.

2. Bei der Konzentration 1 n ist der Anteil der MeCl˙-Ionen bei den großen Ionen bereits so klein geworden, daß er nicht mehr nachweisbar ist. Bei den Ionen mittlerer Größe ist er eben noch merklich und nur bei den kleinsten, wie Nickel und Kupfer, beträgt der Anteil etwa noch 1/3 der gesamten Menge.

3. Die Abhängigkeit der Stufendissoziation von der Größe des Ions ist, soweit sie sich noch erkennen läßt, die gleiche wie bei den konzentrierten Lösungen.

Die Dissoziation der Chloride der zweiwertigen Metalle fügt sich also in die Vorstellung ein, daß ein Kation im großen und ganzen und von Feinheiten der Struktnr abgesehen um so weniger befähigt ist, andere Gebilde, seien diese nun Säureradikale, Wassermoleküle oder Salzmoleküle, an sich zu fesseln, je größer es bei gegebener Ladung ist.

Mit zunehmendem Kationenradius wird also bei konstanter Ladung (Wertigkeit)

1. die Dissoziation zunehmen,
2. die erste Dissoziationsstufe gegen die zweite zurücktreten,
3. die Hydratation abnehmen,
4. die Komplexbildung abnehmen.

Das gleiche Bild ergibt sich, wenn man bei konstantem Radius von größerer zu kleinerer Ladung übergeht.

Zusammenstellung.

1. Das Verfahren, das Vorhandensein bestimmter Ionenkomplexe in wäßrigen Lösungen durch ihre Einwanderung in Permutit festzustellen, das sich bei der Untersuchung von Kupfersalzen bewährt hat, ist in der vorliegenden Untersuchung auf die Chloride der zweiwertigen Metalle Ba, Sr, Ca, Mg, Zn, Cd, Mn, Co, Ni, Cu˙ ausgedehnt.



2. Bei den höchsten erreichbaren Konzentrationen sind bei den meisten zweiwertigen Chloriden beträchtliche Mengen MeCl˙-Ionen vorhanden, bei Mg, Ni, Cu treten sogar noch höhere Komplexe in größerer Menge auf.

3. Die erste Dissoziationsstufe

$$MeCl_2 = MeCl^{\cdot} + Cl'$$

überwiegt in den konzentrierteren Lösungen die vollständige Dissoziation

$$MeCl_2 = Me^{\cdot\cdot} + Cl' + Cl'$$

um so mehr, je kleiner der Ionenradius der Kationen der benutzten Metalle ist.

4. Die erste Dissoziationsstufe tritt mit zunehmender Verdünnung der Lösung gegenüber der zweiten schnell zurück.

5. Bei der Konzentration 1 n ist der Anteil der MeCl˙-Ionen bei den großen Ionen bereits so klein geworden, daß er nicht mehr nachweisbar ist. Bei den Ionen mittlerer Größe ist er eben noch merklich und nur bei den kleinsten, wie Ni und Cu, beträgt er noch etwa 1/3 der gesamten Menge.

Tabelle 1.

Kation	bestimmt als	Verfahren
Mg	$MgSO_4$	Direktes Abrauchen mit H_2SO_4
Ca	$CaSO_4$	" " " "
Sr	$SrSO_4$	" " " "
Ba	$BaSO_4$	" " " "
Zn	Zn	Elektrolytisch nach F. Spitzer
Cd	$CdSO_4$	Direktes Abrauchen mit H_2SO_4
Mn	$MnSO_4$	" " " "
Co	Co	Elektrolytisch aus stark ammoniakalischer Lösung
Ni	Ni	Elektrolytisch aus stark ammoniakalischer Lösung
Cu	Cu	Elektrolytisch aus saurer Sulfatlösung

Tabelle 2

Konzentrierte Lösungen. 3 g Ammonpermutit und 10 cm³ Lösung.

Kation	Ausgangskonzentration der Lösung normal	a Milliäquiv.	c Milliäquiv.	$\frac{a}{c}$	Atomradius (Wirkungssphäre)	Ionenradius*) (Wirkungssphäre)
Ba	3,05	7,14	0,32	22	$3,86 \cdot 10^{-8}$ cm	$2,15 \cdot 10^{-8}$ cm
Sr	5,69	7,13	1,42	5,0	3,84	1,95
Ca	6,70	8,55	2,75	3,1	3,49	1,70
Mg	6,68	2,70	1,70	1,6	2,80	1,42
Cd	8,19	6,40	2,20	2,90	2,82	1,60
Zn	16,8	15,3	7,55	2,03	2,47	1,32
Mn	9,36	8,96	3,80	2,40	2,30	1,47
Co	4,98	4,58	1,25	2,67	2,24	(1,4)
Ni	8,45	4,87	3,25	1,50	2,22	(1,4)
Cu	7,69	45,4	30,0	1,51	2,27	(1,4)

*) Nach **Bragg**, Phil. Mag. **40**; 169. 1920. Die eingeklammerten Werte sind geschätzt.

Tabelle 3.

1 n Lösungen. 3 g Ammonpermutit und 25 cm³ Lösung.

Kation	a Milliäquiv.	c Milliäquiv.	$\frac{a}{c}$	Atomradius (Wirkungssphäre)	Ionenradius*) (Wirkungssphäre)
Ba	7,19	0,29	25	$3,86 \cdot 10^{-8}$ cm	$2,15 \cdot 10^{-8}$ cm
Sr	4,98	0,00	∞	3,84	1,95
Ca	4,66	0,02	233	3,49	1,70
Mg	1,75	0,05	35	2,80	1,42
Cd	4,62	0,34	14	2,82	1,60
Zn	5,05	0,29	17	2,47	1,32
Mn	4,67	0,38	12	2,30	1,47
Co	4,12	0,34	12	2,24	(1,4)
Ni	3,99	0,81	4,9	2,22	(1,4)
Cu	16,31	3,96	4,1	2,27	(1,4)

*) Nach **Bragg**, Phil. Mag. **40**; 169. 1920. Die eingeklammerten Werte sind geschätzt.

(Eingelaufen: 6. Juli 1922.)

ZUR KENNTNIS GESCHMOLZENER SALZE.

Von *W. Herz.*

Beim kritischen Punkte muß für alle Stoffe der Brechungsquotient konstant gleich 1,126 sein, wie zuerst von Smith[1]) und vor kurzem von mir[2]) auf anderem Wege abgeleitet worden ist. In einer weiteren Abhandlung habe ich[3]) die Richtigkeit dieser Forderung an dem vorliegenden Tatsachenmaterial sowohl nach der Lorentz-Lorenzschen als auch der Gladstone-Daleschen Formel der spez. Refraktion nachgerechnet, und bei einer großen Zahl von Stoffen ergab sich innerhalb einer Fehlergrenze bis 2% die Gültigkeit der Konstanz des kritischen Brechungsquotienten. Das benutzte experimentelle Material umfaßte einige Gase und eine größere Anzahl bei gewöhnlicher Temperatur flüssiger Stoffe meist aus der organischen Chemie. Zu einem ganz anderen Typus von Verbindungen gehören die geschmolzenen Salze, und die Untersuchungen über die Lichtbrechung von Kaliumnitrat und Natriumnitrat, worüber G. Meyer[4]) hier berichtet hat, lieferten mir die Veranlassung, aus seinen Zahlenangaben die kritischen Brechungsquotienten beider Salze zu ermitteln. Ich konnte diese Aufgabe unternehmen, da ich zusammen mit R. Lorenz[5]) nachgewiesen habe, daß die Regeln der übereinstimmenden Zustände für geschmolzene Salze zutreffen, und daß sich danach die kritischen Dichten für Natriumnitrat zu 0,612 und für Kaliumnitrat zu 0,599 ergeben. Der Einfachheit halber bediente ich mich zu der nachfolgenden Rechnung der Gladstone-Daleschen Formel, die auch die experimentellen Befunde von G. Meyer gut wiedergibt. Es muß sein

$$\frac{n - 1}{d} = \frac{n_k - 1}{d_k},$$

wenn n und d Brechungsquotient und Dichte bei einer Versuchstemperatur und n_k und d_k die entsprechenden Größen bei der kritischen Temperatur bedeuten. Daraus folgt

$$n_k - 1 = (n - 1)\frac{d_k}{d}$$

G. Meyer fand bei 320° für Natriumnitrat n gleich 1,430 und d gleich 1,901; unter Zuhilfenahme des angeführten d_k-Wertes wird

$$n_k = 1{,}138.$$

Die Differenz gegen den Normalwert 1,126 beträgt 1,05%. Nach G. Meyer ist bei 340° für Kaliumnitrat n gleich 1,429 und d gleich 1,867; danach ist

$$n_k = 1{,}136$$

mit einer Abweichung gegen den Normalwert von 0,9%. Die Forderungen der Theorie sind also auch bei geschmolzenen Salzen erfüllt.

Bei der Übertragung der Regeln der übereinstimmenden Zustände auf geschmolzene Salze haben R. Lorenz und ich[6]) besonders eingehend die Oberflächenspannungen studiert, und schließlich konnten wir mit ihrer Hilfe die Siedepunkte bei einer Reihe von Salzen berechnen. Zu diesen gehörten unter anderen die Fluoride der Alkalimetalle, und kurz nach der Fertigstellung unserer Arbeit wurde die experimentelle Bestimmung dieser Siedepunkte durch von Wartenberg[7]) veröffentlicht. Diese gefundenen Werte stimmen mit den von R. Lorenz und mir berechneten ganz überraschend gut überein; nur beim Caesiumfluorid ist der Unterschied etwas größer, was aber nach der Art der Berechnung durchaus verständlich ist. (T_s Siedepunkt in absoluter Zählung.)

	T_s berechnet von R. Lorenz und Herz	T_s gefunden von v. Wartenberg
Lithiumfluorid	1912	1949
Natriumfluorid	2070	1968
Kaliumfluorid	1799	1778
Rubidiumfluorid	1770	1683
Caesiumfluorid	1777	1524

Die Tatsache, daß die aus der Oberflächenspannung nach den Regeln der übereinstimmenden Zustände berechneten Siedepunkte so nahe mit den richtigen Werten zusammenfallen, gibt mir den Mut, eine weitere Folgerung der Theorie der übereinstimmenden Zustände auf die geschmolzenen Salze zu übertragen. Nach van der Waals muß die Oberflächenspannung beim Siedepunkte γ_s in einem konstanten Verhältnis zum kritischen Druck p_k stehen[8]) und Walden[9]) hat vor Jahren bereits dieses konstante Verhältnis γ_s: p_k zu 0,45 (p_k in Atmosphären) ausgewertet. Bei einer neuerlichen Durchrechnung zahlreicher Fälle fand ich den damit gut übereinstimmenden Mittelwert 0,427, und man kann somit versuchen p_k aus γ_s nach der Formel

$$p_k = \frac{\gamma_s}{0{,}427}$$

zu schätzen. Die Werte von γ_s sind von Lorenz und mir aus den experimentellen Befunden von Jaeger[10]) seinerzeit ermittelt worden, und ich erhalte folgende Tabelle

	γ_s	p_k		γ_s	p_k
LiF	144,6	338	LiCl	86,4	202
NaF	116,9	274	NaCl	70,0	164
KF	82,1	192	KCl	52,5	123
RbF	76,8	180	RbCl	40,9	96
CsF	62,2	146	CsCl	31,9	75
NaBr	63,6	149	NaJ	49,5	116
RbBr	43,9	103	RbJ	38,0	89
CsBr	46,0	108	CsJ	37,6	88

Die kritischen Drucke würden danach recht erheblich sein, was dem ganzen Verhalten der Salze wohl entspricht; vielleicht kann man vermuten, daß sie noch höher liegen, so daß meine Werte nur eine untere Grenze darstellen.



Ich habe noch weiter zu bestätigen versucht, daß diese kritischen Drucke zur Darstellung der Eigenschaften der Salze geeignet sind. Bekanntlich hat Cederberg[11]) die Dampfdruckformel

$$\frac{\lambda}{T_s} = \frac{4{,}75 \log p_k}{\left(1 - \frac{T_s}{T_k}\right)} \left(1 - \frac{1}{p_k}\right)$$

aufgestellt, worin λ die molekulare Verdampfungswärme, T_s die absolut gezählte Siedetemperatur und T_k und p_k die kritischen Werte bedeuten. Auf die Brauchbarkeit der Formel hat Nernst[12]) hingewiesen, und für meinen vorliegenden Zweck ist sie besonders geeignet, weil sie den kritischen Druck enthält; nach ihr soll sein

$$\frac{\lambda}{T_s \log p_k} \cdot \frac{1 - \frac{T_s}{T_k}}{1 - \frac{1}{p_k}} = \text{konst.} = 4{,}57\,.$$

Nun hat v. Wartenberg außer den Siedepunkten der Haloidsalze in seiner erwähnten Arbeit noch die Verdampfungswärmen angegeben. Setzt man ferner nach der bekannten Regel von Guldberg-Guye[13]) das Verhältnis von $T_s : T_k$ gleich 0,625, so läßt sich die Cederbergsche Konstante mit Hilfe meiner p_k-Werte berechnen, und ich finde dabei für

LiF	3,89	LiCl	3,36	NaBr	3,75	NaJ	3,96
NaF	4,16	NaCl	4,08	RbBr	3,94	RbJ	4,19
KF	3,62	KCl	4,07	CsBr	4,02	CsJ	4,27
RbF	3,68	RbCl	4,16				
CsF	3,66	CsCl	4,50				

Der Cederbergsche K-Wert ist also wirklich annähernd konstant; er liegt freilich etwas tiefer als der Normalwert 4,57, aber wenn man bedenkt, daß ich vor kurzem zeigen konnte[14]), daß bei organischen Verbindungen häufig auch erheblich höhere Werte (bis 7,4) vorkommen, wird man auf diese Differenz nicht zu viel geben und die Benutzung der berechneten p_k-Werte als durchaus zulässig anerkennen.

Schließlich habe ich vor einiger Zeit bei Elementen und Verbindungen auf Regelmäßigkeiten aufmerksam gemacht[15]), welche die Abstände zwischen Schmelzpunkt und kritischer Temperatur aufweisen. Die kritischen Temperaturen der Alhalihaloide sind nicht bekannt, aber da man nach der von Lorenz und mir durchgeführten Übertragung der Regeln der übereinstimmenden Zustände auf geschmolzene Salze zweifellos annehmen muß, daß auch hier die Guldberg-Guyesche Regel (vgl. vorher) anwendbar ist[16]), so müssen sich bei den Abständen zwischen Schmelz- und Siedepunkten ebenfalls Regelmäßigkeiten herausstellen. In der Tabelle sind t_e und t_s die (normal gezählten) Schmelz- und Siedepunkte nach v. Wartenberg und △ die Abstände.

	t_e	t_s	△
LiF	842	1676	834
NaF	988	1695	707
KF	846	1505	659
RbF	775	1410	635
CsF	684	1251	567
LiCl	606	1382	776
NaCl	800	1441	641
KCl	768	1417	649
RbCl	713	1383	670
CsCl	626	1303	677
LiBr	549	1310	761
NaBr	740	1393	653
KBr	728	1381	653
RbBr	681	1351	670
CsBr	627	1300	673
LiJ	450	1170	720
NaJ	660	1300	640
KJ	690	1331	641
RbJ	642	1305	663
CsJ	621	1280	659*

	t_e	t_s	△
LiF	842	1676	834
LiCl	606	1382	776
LiBr	549	1310	761
LiJ	450	1170	720
NaF	988	1695	707
NaCl	800	1441	641
NaBr	740	1393	653*
NaJ	660	1300	640
KF	846	1505	659
KCl	768	1417	649
KBr	728	1381	653*
KJ	690	1331	641
RbF	775	1410	635*
RbCl	713	1383	670
RbBr	681	1351	670
RbJ	642	1305	663
CsF	684	1251	567*
CsCl	626	1303	677
CsBr	627	1300	673
CsJ	621	1280	659

Bei den Fluoriden sinken die △-Werte mit steigendem Atomgewicht des Kations; in den anderen Haloidsalzreihen fallen die Werte vom Li zum Na und steigen dann wieder an. Nach den gleichen Kationen geordnet haben wir eine fallende Tendenz für △ mit steigendem Atomgewicht des Anions; doch treten einzelne Unregelmäßigkeiten auf, die durch * hervorgehoben sind.

Zusammenfassung.

Geschmolzene Salze haben bei der kritischen Temperatur den allgemein konstanten Brechungskoeffizienten. Der Versuch wird gemacht, aus den Oberflächenspannungen auf die kritischen Drucke geschmolzener Alkalihaloidsalze zu schließen, und die brauchbare Verwendung dieser Drucke wird bei der Cederbergschen Dampfdruckformel nachgewiesen. Die Abstände zwischen Schmelz- und Siedepunkt bei den Alkalihaloidsalzen zeigen Regelmäßigkeiten nach dem periodischen System.

Breslau, Universität, Physikalisch-chemische Abteilung, den 12. Juli 1922.

1) PrSoc. London **87** (1912), Ser. A 336; vgl. Aubel, Physikal. Zeitschr. **14**, 302 (1913) und Prud'homme, Chim. Ph. **11**, 589 (1913). — 2) ZElCh. **27**, 323 (1921). — 3) PhCh. **98**, 175 (1921). — 4) ZElCh. **28**, 21 (1922). — 5) ZaCh. **117**, 103 (1921). — 6) ZaCh. **120**, 320 (1922). — 7) ZElCh. **27**, 568 (1921). — 8) Vgl. z. B. Drucker, Ph. Ch. **52** (1905) 669. — 9) Ph. Ch. **66** (1909) 424. — 10) ZaCh. **101**, 1 (1917). — 11) Thermodynam. Berechnung chem. Affinitäten, S. 55, Upsala 1918. — 12) Grundlagen des neuen Wärmesatzes, S. 117, Halle 1918. — 13) Vgl. z. B. W. Herz, ZaCh. **94**, 1 (1916), **95**, 253 (1916). — 14) ZElCh. **27**, 125 (1921). — 15) ZElCh. **24**, 48 (1918). — 16) Vgl. Ruff und Mugdan, ZaCh. **117**, 147 (1921). — Vgl. auch die anderen Arbeiten von Ruff über die Siedepunkte und Dampfdrucke von Salzen.

BÜCHERSCHAU.

Anorganische Chemie, ein Lehrbuch zum Weiterstudium u. zum Handgebrauch von Dr. **Fritz Ephraim,** Professor an der Universität Bern, mit 53 Abbildungen u. 3 Tafeln, 727 S., Dresden u. Leipzig 1922, Verlag von Theodor Steinkopff; geh. 180 Mk., geb. 200 Mk.

Die bisher gebrauchten Lehrbücher der anorganischen Chemie verfolgen die Absicht, den Leser in diese Wissenschaft, meist sogar überhaupt in die Chemie, einzuführen. Daher müssen hier die chemischen Elemente das Rückgrat der Stoffeinteilung bilden; sie werden in einer seit lange bewährten, auch bei der Fortentwicklung der Wissenschaft meist nur wenig veränderten Aufeinanderfolge abgehandelt. Bei jedem Elemente werden dabei diejenigen seiner Verbindungen erörtert, mit deren anderen Bestandteilen der Leser aus den vorangehenden Kapiteln bekannt geworden ist. Da es aus didaktischen Rücksichten zweckmäßig ist, die häufigst vorkommenden Nichtmetalle zuerst, die Metalle später zu behandeln, werden die Metallverbindungen jener erst bei den einzelnen Metallen besprochen, eine Stoffanordnung, die zu mancherlei Wiederholungen führt, und bei der die Gewinnung der Übersicht über ganze, an sich ähnliche Körperklassen, wie der Halogenide, der Sulfide u. a. leicht verloren geht.

Das tiefere Eindringen in die Einzeltatsachen der anorganischen Chemie und ihre gründliche Beherrschung wird durch solche Stoffbehandlung nicht erleichtert. Sie ist auch z. B. bei dem früher sehr verbreiteten ausführlichen Lehrbuche der anorganischen Chemie von Roscoe-Schorlemmer, sowie bei den größeren Handbüchern mehr oder weniger weitgehend beibehalten worden, obgleich hier der didaktische Zweck der Einführungslehrbücher außer Betracht bleiben könnte.

Es ist ein glücklicher Gedanke des Verfassers, daß er, um dem fortgeschrittenen Leser einen tieferen Einblick und umfassenderen Überblick für das gewaltige Tatsachenmaterial der anorganischen Chemie zu verschaffen, ein Lehrbuch geschrieben hat, in welchem, dadurch daß es die Grundkenntnisse der Chemie bei seinem Leser voraussetzt, die Möglichkeit gegeben ist, den Stoff ganz nach seiner Eigenart, nach den in ihm liegenden großen Zusammenhängen anzuordnen, d. h. viel einheitlicher und zweckmäßiger für das Studium von Fortgeschrittenen.

Dadurch wird zum ersten Male für die Darstellung der anorganischen Chemie etwas Ähnliches erreicht, wie es für die organische Chemie von jeher üblich ist, deren Behandlung ja immer von der Voraussetzung der Kenntnis der allgemeinen Grundtatsachen und der wichtigsten Einzeltatsachen der Chemie ausgeht und ihren Stoff nach Verbindungsklassen ordnet.

Wie hierbei die Strukturlehre den für die Behandlung des Stoffes leitenden theoretischen Anhalt bietet, so sind für den Überblick und die gedankliche Durchdringung des Stoffes der anorganischen Chemie die Wernersche Koordinationslehre neben der Lehre vom chemischen Gleichgewichte und derjenigen, die das periodische System bietet, von gleich grundlegendem Werte. Wird jetzt der Stoff nach den großen Gruppen der anorganischen Verbindungen geordnet und zusammenfassend und vergleichend behandelt, so geben die von jenen Lehren gelieferten Denkmittel die Gesichtspunkte, unter denen Zusammenfassung und Vergleich geschehen können.

Auf solche Weise hat der Verfasser das große Tatsachenmaterial der speziellen anorganischen Chemie in neuer Anordnung übersichtlich dargestellt. Im großen Ganzen kann diese Behandlung der anorganischen Chemie als gelungen bezeichnet werden. Als ein Mangel muß es freilich bezeichnet werden, daß bei der theoretischen Bearbeitung des Stoffes die Wernersche Koordinationslehre allzu einseitig im Vordergrunde steht. Die Ergebnisse mancher vom Standpunkt der Lehre des chemischen Gleichgewichts ausgeführten Untersuchungen der anorganisch-chemischen Vorgänge kommen vielfach zu kurz, ja zum Teil gar nicht zur Geltung, wie z. B. bei der Behandlung der Oxyde des Stickstoffs, der Verbrennung des Kohlenstoffs und der Kohlenwasserstoffe usf. Der Verfasser hat sich auch bei seiner so grundsätzlich neuen Behandlung des Stoffes noch nicht genügend frei gemacht von der aus den früheren Entwickelungen der Chemie herrührenden Einseitigkeit, daß die Chemie lediglich die Stoffe zu beschreiben hat. Seitdem sie von der Thermodynamik so große Befruchtung und Förderung erfahren hat, sollte der chemische Vorgang in viel stärkerem Maße als früher im Lehrgebäude der Chemie hervortreten und seiner Behandlung die gleiche Bedeutung zugewiesen werden, wie der der chemischen Stoffe.

Von diesem, hoffentlich in späteren Auflagen verschwindenden, Mangel abgesehen, hat der Verfasser wirklich Wertvolles geschaffen. Das lehrt schon die Tatsache, daß es gelungen ist, auf 711 Seiten Text eine Fülle von Stoff zu behandeln, wie sie auf gleichem Raume bisher auch nicht annähernd geboten worden ist. Dabei liest sich das Buch leicht und glatt; man mag ein Kapitel herausgreifen, welches man wolle, man wird von jedem in hohem Maße gefesselt werden durch die Klarheit und Fülle des Gebotenen und den Reichtum an Anregung und Belehrung, die man gewinnt. Dabei ist die Gefahr zu weitgehender Generalisierung vermieden; fast immer sind es lediglich die Tatsachen und ihre sachgemäße Gruppierung, die für sich sprechen.

Zweifellos liegt hier ein wichtiger Fortschritt in der Lehrbuchliteratur unserer Wissenschaft vor. Nicht als ob damit die altüberlieferte und bewährte Form der Lehrbücher der anorganischen Chemie als überlebt bezeichnet werden sollte[1]). Sie wird und muß vielmehr im wesentlichen beibehalten werden; im vorliegenden Buche findet sich aber ihre willkommene Ergänzung. Der Studierende, der, nachdem er die Experimentalchemie gehört hat, zunächst eines der Einführungsbücher, vor allem heute wohl das treffliche Buch von K. Hofmann, durchgearbeitet hat, wird zweckmäßig nun erst zum Ephraimschen Lehrbuche greifen, wenn er sich in der anorganischen Chemie weiter bilden, in ihr sich vertiefen und spezialisieren will. Hierzu kann er heute keinen besseren Wegweiser finden.

Die Art der Stoffanordnung mag durch die Überschriften der einzelnen Kapitel etwas näher gekennzeichnet werden: 1. Die Elemente; 2. die Verbindungen der Halogene; 3. die Oxyde des Wasserstoffs und der Metalle; 4. Die Verbindungen des Schwefels, Selens und Tellurs; 5. Die Stickstoff-, Phosphor-, Arsengruppe; 6. die vierte Gruppe des periodischen Systems und Bor; 7. die seltenen Erden; 8. die Verbindungen der Metalle untereinander (Anhang: Die Metalle und Wasserstoff); 9. die radioaktiven Elemente.

Als Beispiel für die Art der Behandlung des Stoffes im einzelnen mag der Inhalt des ersten Abschnittes vom Kapitel 2 angegeben werden, welcher die Halogenwasserstoffsäuren und ihre Salze behandelt, S. 153—269.

Die Halogenwasserstoffsäuren: Entstehung, Eigenschaften, Phasenregel.

---

[1]) Sie erscheint freilich insofern verbesserungsbedürftig, als die in der Lehre vom chemischen Gleichgewicht und der Koordination und vom periodischen System liegenden Denkmittel leicht viel gründlicher und systematischer, als es bisher meist geschieht, auch zur elementaren Behandlung der Chemie herangezogen werden können. Man braucht die Koordinationslehre nicht bis zur Besprechung des Kobalts zu verschieben, sondern kann sie z. B. beim Ammoniak behandeln, die Gleichgewichtslehre schon in den ersten allgemeinen Erörterungen bringen, die heut sich noch oft zu einseitig auf die Stöchiometrie beziehen.



Die Halogenosalze: Gemeinsames; Halogenosalze der Alkalimetalle; der einwertigen Schwermetalle; von Barium, Strontium, Calcium; der anderen zweiwertigen Metalle; deren Doppelhalogenide; deren Lösungen; deren Hydrate; deren Ammoniakate; Halogensalze der dreiwertigen Metalle; deren Hydrat- und Komplexbildung; Werners Theorie; Neben- und Hauptvalenz; Doppelhalogenide dreiwertiger Metalle; Komplexe Cyanide; Ammoniakate dreiwertiger Metalle; Koboltiake und Chromiake, mit sechs Neutralteilen, mit fünf-, mit vier-, mit drei-, mit zwei-, mit 1 und 0 Neutralteilen; mehrkernige Metallammoniake; Halogenverbindungen vierwertiger Metalle; deren Komplexverbindungen; Platin-Ammoniake; innere Komplexverbindungen; Platiake vom zweiwertigen Platin; Halogenverbindungen fünf- und sechswertiger Metalle.

Daß ein Buch wie das vorliegende nur aus einer außerordentlich tiefen und gründlichen Beherrschung des Stoffes heraus geschrieben werden kann, ist selbstverständlich. Ebenso selbstverständlich ist es, daß eine völlig einwandfreie Wiedergabe jeder Einzelheit über die Kraft des einzelnen hinausgeht. So wird wohl mancher Leser ebenso wie der Referent hier und da Angaben finden, an denen er Verbesserungen wünschen wird. Auf solche hier hinzuweisen, entspräche nicht der Bedeutung des Buches; solcher Hinweis gehört in eine persönliche Korrespondenz mit dem Verfasser. Bei dem großen Interesse, das sein Werk sicher allgemein finden wird, werden sich gewiß auch eine Anzahl freiwilliger Mitarbeiter finden, die den Verfasser auf etwa vorhandene Ungenauigkeiten auf ihren besonderen Erfahrungsgebieten gern aufmerksam machen werden.

Man kann den Verfasser nur beglückwünschen, daß er seinen guten Gedanken im ganzen so trefflich ausgeführt hat, und auch den Verleger, der die Bedeutung des Werkes richtig gewürdigt und in einer ungewöhnlich kurzen Zeit die Drucklegung durchgeführt hat. Erwünscht wäre es, wenn dieser bei der nächsten, sicherlich bald notwendig werdenden Auflage auf eine noch etwas bessere Ausstattung im Papier und größere Deutlichkeit und Einheitlichkeit in der Ausführung einzelner Kurvenzeichnungen Wert legte.

Dresden, 18. Juli 1922. F. Foerster.

Einführung in die theoretische Physik mit besonderer Berücksichtigung ihrer modernen Probleme. Von **Arthur Haas.** Zweiter Band. Erste u. zweite Auflage. VI u. 286 Seiten mit 30 Abbildungen im Text. Vereinigung wissenschaftlicher Verleger, **Walter de Gruyter & Co.,** Berlin u. Leipzig, 1921. Preis geb. 45 Mk., geb. 53 Mk.

Die wertvolle „Einführung in die theoretische Physik" von Haas, die vor kurzem durch das Erscheinen ihres zweiten Bandes vollständig geworden ist, sucht ihre besondere Eigenart darin, auf möglichst kurzen Pfaden zum Verständnis der modernen Probleme der theoretischen Physik hinzuleiten. Nachdem in dem ersten Bande, der inzwischen bereits in zweiter Auflage erschienen ist — man vergleiche die Besprechung Zschr. f. Elektrochem. **26**, 302 (1920) — als klassische Grundlage der Physik die Hauptpunkte der Mechanik von Newton, der Elektrizitätstheorie von Maxwell u. H. A. Lorentz u. der Optik auf nur 356 Seiten in durchsichtiger u. leicht lesbarer Form behandelt worden waren, versteht es der Verfasser, die den Kern- u. Zielpunkt seines Werkes bildenden modernen Theorien, vor allem die Quanten- u. Relativitätslehre, auf dem noch geringeren Raume von 242 Seiten (von den Anhängen abgesehen) darzustellen. Er erörtert zuerst die Theorie der Spektren (S. 3 bis 42), indem er von Einsteins Theorie der Lichtquanten ausgeht u. mit ihrer Hilfe das Bohr'sche Atommodell u. seine spektralen Eigenschaften entwickelt. Im Anschluß an die Erkenntnisse der Röntgenspektroskopie stellt er die Theorie der Elemente dar (S. 43 bis 70), indem er hier bis zum Isotopiebegriff, dem Verschiebungsgesetz von Fajans u. Soddy u. den Rutherford'schen Versuchen über die experimentelle Aufspaltung von Atomen vordringt. Darauf wird die Statistik (S. 71 bis 101) u. auf ihrer Grundlage die Thermodynamik (S. 102 bis 156) u. zwar sowohl die Lehre von der Körperwärme wie der strahlenden Wärme vorgetragen, indem hier wieder neben die klassische die quantentheoretische Auffassung tritt. Der noch übrige Teil des Buches ist der speziellen u. allgemeinen Relativitätstheorie gewidmet (S. 157 bis 244).

Wie bei einer solchen Stoffülle auf so kleinem Raume verständlich, begnügt sich der Verfasser im allgemeinen damit, nur die Hauptzüge der genannten Gebiete vorzuführen. Indem er so seine Aufgabe enger faßte u. z. B. die Quantentheorie mehrerer Freiheitsgrade nur streifte, vermochte er mit den im ersten Bande entwickelten klassischen Grundlagen auszureichen. Allerdings bemerkt man hier im zweiten Bande eine gewisse Ungleichmäßigkeit der Darstellungsweise. An manchen Stellen verzichtet der Verfasser nämlich auf eine logischlückenlose Darlegung des Gedankenganges, indem er z. B. nur die Ergebnisse der mathematischen Entwicklungen angibt oder statt strenger Schlußweisen nur vereinfachte Betrachtungen anwendet. An anderen Stellen dagegen ist die Gedankenentwicklung sehr verdichtet u. zuweilen an Einzelheiten überreich. Zusammenfassend kann man sagen, daß das Buch nicht ein eigentliches systematisches Lehrbuch der modernen Theorien bildet, sondern eine erste Übersicht über dieselben. Als solche ist der vorliegende Band warm zu empfehlen, da auch er in seinem größten Teile die schon früher an dem ersten Bande lebhaft gerühmten Vorzüge besitzt, nämlich Klarheit u. Ausführlichkeit der Ausdrucksweise sowie Einfachheit der mathematischen Entwicklungen.

F. Jüttner.

HOCHSCHUL- UND PERSONALNACHRICHTEN U. A.

Berlin (Preuß. Akademie der Wissenschaften). Prof. Dr. Onnes, Leiden, Prof. Dr. Zeemann, Amsterdam, und Prof. Dr. Bohr, Kopenhagen, wurden zu korrespondierenden Mitgliedern der physikalisch-mathematischen Klasse gewählt.

— (Universität). Professor Dr. H. Rubens ist gestorben.

Darmstadt (Techn. Hochschule). Geh.-Rat Dr. phil. Dr. med. h. c. Willstätter, München, wurde die Würde eines Dr. Ing. h. c. verliehen.

Gießen (Universität). Dr. L. Dede, Bad Nauheim, hat sich mit einer Probevorlesung über „Innere Komplexsalze" für das Fach der anorganischen Chemie habilitiert.

Jena (Universität). Prof. Dr. A. Gutbier, Stuttgart, hat einen Ruf als Ordinarius der Chemie angenommen.

Karlsruhe (Technische Hochschule). Max. Bittrich, Direktor der Stettiner Chamottefabrik A.-G. und G. E. Junius, Direktor der Dr. Otto & Co., G.m.b.H., Dahlhausen, wurden die Würde eines Dr. Ing. h. c. verliehen.

Leipzig (Universität). a. o. Professor Dr. C. Schaefer ist gestorben.

Rostock (Universität). o. Honorarprofessor Dr. R. Stoermer wurde zum o. Professor der organischen Chemie ernannt.

Stuttgart (Techn. Hochschule). Prof. Dr. Wilke-Dörfurt, Clausthal, hat einen Ruf als Nachfolger von Prof. Gutbier angenommen.



Wien (Akademie der Wissenschaften). Prof. Dr. F. Kohlrausch, Graz, erhielt den Lieben-Preis für Physik für seine Beiträge zur Farbenlehre.

— Professor Dr. A. Kailan, Wien, und Dr. A. Zinke erhielten gemeinschaftlich den Haitinger-Preis für ihre Arbeiten über chemische Einwirkungen der ultravioletten und Radiostrahlen bezw. über Untersuchungen über Harzbestandteile.

VORLESUNGEN ÜBER ELEKTROCHEMIE UND PHYSIKALISCHE CHEMIE AUF DEUTSCHSPRACHIGEN HOCHSCHULEN W/S 1922/23.

Erlangen (Universität). Scheibe: Ausgewählte Kapitel aus der physikalischen Chemie.

Jena (Universität). Auerbach: Kinetische Theorie der Materie.

Druckfehlerberichtigung.

In Heft 8 der Zeitschrift für Elektrochemie, S. 359, muß das letzte Wort statt „berechnet" heißen „bezeichnet".

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Erster Vorsitzender: Geh. Hofrat Prof. Dr. Dr.-Ing. h. c. F. Foerster, Dresden-A., Hohestraße 46.
Zweiter Vorsitzender: Geh. Hofrat Prof. Dr. Karl Elbs, Gießen, Frankfurter Straße 50.
Schatzmeister: Dr. Max Buchner, Hannover-Kleefeld, Schellingstraße 1.
Geschäftsführer: Privatdozent Dr. Fr. Hein, Leipzig, Talstraße 7, II.

Hauptversammlung 1922.

Wir verweisen auf unsere diesbezüglichen Mitteilungen im Juliheft (Nr. 13/14, S. 305) und im Augustheft (Nr. 15/16, S. 361) und teilen noch folgende Vorträge, soweit uns deren Annahme möglich war, mit:

30. Prof. Dr. F. Paneth, Berlin: Über die elektrochemische Darstellung von Zinnwasserstoffgas.
31. Dipl.-Ing. K. Wohl, Berlin: Über die Dissoziationswärmen von Chlor und Wasserstoff.
32. Dr. Bothe, Physikal.-techn. Reichsanstalt: Neue Erfahrungen im Prüfbetrieb radioaktiver Präparate.

Bedauerlicherweise ist es Herrn Prof. J. Loeb, New York nicht möglich, seinen zum Verhandlungsthema gehörenden Vortrag: „Physiko-chemische Gesetzmäßigkeiten bei biologischen Vorgängen" zu halten, da Krankheit in der Familie seine Anwesenheit zu Hause dringend erfordert.

Die Zustellung der Sonderteilnehmerkarten der Bunsen-Gesellschaft wird zusammen mit der endgültigen Tagesordnung, wie schon mitgeteilt, Anfang September erfolgen.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Nr. 1814. August Thyssen-Hütte, Gewerkschaft, Hamborn; durch F. Hein.
„ 1815. Kalk, Wolfgang, Dipl.-Ing., Hannover, Bödeckerstr. 35; durch W. Kangro.
„ 1816. Cederberg, Dr. W. Ivar, Berlin W. 30, Landshuter Str. 16; durch F. Hein.
„ 1817. Meininger, Hermann, cand. chem., Leipzig, Poniatowskistr. 14II; durch F. Hein.
„ 1818. Wemma, cand. chem., Tharandt, Julius-Vogt-Str. 86; durch F. Foerster.
„ 1819. Bell, F. K., Johns Hopkins-University, Department of Pharmacology, Baltimore, MD.; durch F. Hein.
„ 1820. Dyes, Dr. W. A., Berlin-Wilmersdorf, Landhausstr. 9.
„ 1821. Danneel, R., stud. chem., Marburg a. d. Lahn, Barfüßer-Str. 52; durch K. Elbs.
„ 1822. Pohle, Dr. H., Hannover, Steinmetzstr. 20; durch R. Weil.
„ 1823. v. Steiger, Dr. A., Frankfurt a. M., Rheinstr. 21; durch K. Fajans.
„ 1824. Weitz, Prof. Dr. E., Halle a. S., Wettinerstr. 30; durch R. Schenck.
„ 1825. Centnerszwer, Prof. Dr. M., Riga, Latvijas Angstskola, Fizikalās Kimijas Laboratorija; durch C. Drucker.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 1861. Richter, F. M. Adolf, cand. chem., Leipzig-Reudnitz, Kapellenstr. 15b, III.
„ 1862. Rahts, Dr. W., Charlottenburg, Neue Kantstr. 15.
„ 1863. Richter, Kurt, cand. chem., Privatassistent, Leipzig, Linnéstr. 2.
„ 1864. Gerwig, Dr. Wilhelm, Assistent a. d. Techn. Hochschule Danzig.
„ 1865. Lax, Ellen, Dr. phil., Berlin-Charlottenburg, Witzlebenplatz 5.
„ 1866. Simon, Dr. Franz, Berlin-Wilmersdorf, Landhausstr. 14.
„ 1867. Klement, Dr. Robert, Bernau, Kaiserstr. 7.
„ 1868. Beja, Moise, Berlin W, Eisenacherstr. 10.
„ 1869. Schwab, Georg-Maria, Berlin SW 47, Dreibundstr. 1.
„ 1870. Weber, Arnold, Berlin O 12, Holteistr. 19, II.
„ 1871. Kranepuhl, Erich, Berlin-Cöpenick, Spreestraße 1.
„ 1872. Petrich, Walther, Berlin-Steglitz, Schloßstraße 68.

Adressenänderungen.

Nr. 1776. Albrecht, Dr. Ing. Ph., jetzt Nürnberg, Siemens-Schuckert-Werk, Landgrabenstr. 100.
„ 1649. Geissler, Dr. J., jetzt Piesteritz, Bez. Halle, Mitteldeutsche Stickstoffwerke A.-G.
„ 1118. Liesche, Prof. Dr. O., jetzt Seelze b. Hannover.
„ 1714. Mangold, Dr. P., jetzt Berlin W 8, Behrenstr. 5.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Prof. Dr. Paul Askenasy, Karlsruhe (Baden) Druck von Oscar Brandstetter, Leipzig.
Verlag „Chemie", Leipzig, Nürnberger Straße 48.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE
UND ANGEWANDTE PHYSIKALISCHE CHEMIE.

Z. f. Elektroch. Bd. **28.** 1. Oktober 1922. Nr. 10 (19/20) (S. 395—426.)

XXVII. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie, e. V.

am 21., 22. und 23. September 1922 in Leipzig.

Geschäftlicher Teil.

Herr Geheimrat Prof. F. Foerster-Dresden:

Hochgeehrte Frauen und Herren!

Ich eröffne hiermit die 27. Jahresversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Wenn die Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte sich für dieses Jahr anschickte, an der Stätte ihrer ersten Tagung die Feier ihres 100-jährigen Bestehens zu veranstalten, so war es kein Zweifel, daß auch die Deutsche Bunsen-Gesellschaft an dieser stolzen Kundgebung der deutschen Naturwissenschaft Anteil nehmen mußte. Deshalb beschloß die vorjährige Hauptversammlung in Jena, daß unsere diesjährige Tagung im Rahmen der Jahrhundertfeier der Naturforscherversammlung in Leipzig stattfinden sollte. War es doch für uns auch besonderes reizvoll, diese der Erinnerung geweihte Tagung an der Geburtsstätte eines großen Teiles der wissenschaftlichen Gedanken abzuhalten, zu deren Pflege und Verbreitung unsere Gesellschaft gegründet war.

Wenn eine so große Veranstaltung, wie es die Naturforscher-Versammlung ist, das intime Gepräge, die Möglichkeit nahen persönlichen Gedankenaustausches, wie es unsere bisherigen Hauptversammlungen immer so erfreulich kennzeichnete, leicht etwas beeinträchtigen kann, so war es eine besonders schwierige Aufgabe des Ortsausschusses, dafür zu sorgen, daß diese Bedenken sich als gegenstandslos erwiesen. Wir sind dem Ortsausschusse, den Herren Le Blanc, Böttger, Drucker und Hein und ihren verehrten Frauen zu herzlichem Danke verbunden, daß sie diese Aufgabe bereitwillig übernahmen. Wie trefflich ihnen deren Lösung gelungen ist, zeigt schon der Verlauf des gestrigen Begrüßungsabends.

Die Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft darf sich auch in diesem Jahre der Bekundung gütigen Interesses der Behörden erfreuen. In erster Linie sind es die Unterrichtsverwaltungen, denen die Deutsche Bunsen-Gesellschaft für ihre zielbewußte Förderung der Physikalischen Chemie dauernd zu großem Danke verpflichtet ist. Als Vertreter des Sächsischen Kultusministeriums begrüße ich Herrn Ministerialdirektor Geheimen Rat Dr. Dr.-Ing. Böhme. Ich sage Ihnen, hochgeehrter Herr Geheimer Rat, für Ihr Erscheinen und das uns dadurch wieder bekundete freundliche Interesse Ihrer Behörde im Namen der Gesellschaft herzlichten, freudigsten Dank.

Als Vertreter der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt begrüße ich Herrn Präsidenten Geheimrat Prof. Dr. Nernst sowie Herrn Dr. Bothe, des Patentamtes Herrn Geh. Ober-Regierungsrat Dr. Regelsberger, des Gesundheitsamtes Herrn Oberregierungsrat Dr. Auerbach, der Chemisch-Technischen Reichsanstalt Herrn Oberregierungsrat Dr. Kast und mit ihnen die Vertreter der uns befreundeten wissenschaftlichen und technischen Vereine, unter ihnen auch der eben neu begründeten Kolloid-chemischen Gesellschaft. Sie alle heiße ich herzlich willkommen und hoffe, daß das freundschaftliche Zusammenarbeiten unserer Gesellschaft mit Ihnen immer das altbewährte sein und bleiben möge.

Ein an Arbeit reiches Jahr liegt hinter uns, und wir dürfen hoffen, daß diese Arbeit unsere Gesellschaft wissenschaftlich und materiell gefördert und gefestigt hat.

Auch der Mitgliederstand im In- und Auslande hat sich erfreulich gehoben und fast die Tausend erreicht. Freilich haben wir auch schwere Verluste zu verzeichnen, die uns der Tod gebracht hat, seitdem wir zum letzten Male zusammen waren. Es wurden aus unserer Mitte abberufen: Direktor R. Brandeis-Aussig, Professor Dr. G. Ciamician-Bologna, Professor Dr. E. Ebler-Frankfurt, Professor Dr. Ph. Guye-Genf, Kommerzienrat Dr. E. Kunheim-Berlin, Geheimer Hofrat Professor Dr. A. Naumann-Gießen, Reichsminister Dr. Walther Rathenau-Berlin, Professor Dr. Josef W. Richards-South Bethlehem, Pa., Vereinigte Staaten, Professor Dr. K. Schaefer-Leipzig, Professor Dr. W. Wislicenus-Tübingen. Diese Namen von lauter um Wissenschaft und Technik hochverdienten Männern bezeugen mehr als besondere Worte die Schwere unserer Verluste. Tief erschüttert hat uns alle der Tod von Dr. Walther Rathenau, eines der Gründer und langjährigen Ausschußmitgliedes unserer Gesellschaft, in dem die Hand wahnwitziger Mörder nicht nur unserem Volke einen seiner tüchtigsten Männer, sondern auch der deutschen technischen Elektrochemie einen ihrer erfolgreichsten Begründer raubte. Ich bitte Sie, das Andenken der Verstorbenen zu ehren, indem Sies ich von den Sitzen erheben. (Es geschieht.) Ich danke Ihnen.

Wenn wir heute im weiten Kreise deutscher Naturforscher unsere Tagung abhalten und eine große Zahl von Vertretern anderer Zweige der Naturwissenschaft, insbesondere aus den verschiedensten Gebieten der Chemie wie aus der Physik unter uns sehen, die wir auf das freudigste und herzlichste als unsere lieben Gäste willkommen heißen, so hätte es vielleicht nahe gelegen, in den zusammenfassenden Vorträgen, mit denen wir seit Jahren unsere Tagung zu beginnen pflegen, ihnen aus berufenem Munde rückschauend und vorwärtsblickend ein Bild des heutigen Standes der physikalischen Chemie vorzuführen, ihnen zu zeigen, worin wir deren und damit unserer Gesellschaft nächste große Aufgaben erblicken. So bedeutsam diese Fragen für uns wie für die Chemie überhaupt sind, so erschien es doch verlockender, dem Gedanken, den Herr Geheimrat Haber anregte, nachzugehen, bei dieser Gelegenheit aus dem Rahmen des Fachgebietes etwas herauszutreten und vor den an unserer Versammlung teilnehmenden Naturforschern ein Bild zu entrollen von der Bedeutung, welche die von der physikalischen Chemie entwickelten gedanklichen und experimentellen Forschungsmittel für andere Teile der Naturwissenschaft gewonnen haben.

Wir sind Herrn Haber zu lebhaftem Danke verpflichtet, daß er keine Mühe gescheut hat, diesen Gedanken in die Tat umzusetzen und die zu seiner Verwirklichung berufensten Kollegen des In- und des Auslandes zur Mitarbeit zu gewinnen. Dadurch haben wir die hohe Freude und Genugtuung, heute Herrn Svante Arrhenius aus Stockholm und neben ihm Herrn Viktor Goldschmidt aus Christiania unter uns zu begrüßen. (Beifall.) Es ist mir eine besonders freudig geübte Pflicht, Ihnen, meine Herren, im Namen der Bunsen-Gesellschaft

herzlichen Willkommengruß zu entbieten und Ihnen den besten Dank dafür auszusprechen, daß Sie mit großer Bereitwilligkeit unserer Einladung zu folgen die Güte hatten und die weite Reise zu uns unternommen haben.

Neben Ihnen hatte uns Herr Loeb-New-York zugesagt, einen Vortrag über physikochemische Gesetzmäßigkeiten bei biologischen Vorträgen zu halten. Zu unserem schmerzlichen Bedauern ist er durch schwere Krankheit in seiner Familie verhindert, zu uns herüber zu kommen. Wir vermissen in ihm heute nicht nur den hervorragenden Forscher, durch dessen Ausbleiben das Bild der Auswirkungen der physikalischen Chemie eine große Lücke aufweist, sondern auch den Vertreter der in der Art ihres Arbeitens uns besonders nahestehenden Naturforschung der Vereinigten Staaten, die wie sie es schon bei dem Empfange von Herrn Einstein in Amerika bekundet hat, mit uns den Wunsch teilt, daß wir uns wie in früherer Zeit wieder brüderlich die Hand reichen. Die Jahrhundertfeier der deutschen Naturforscherversammlung wäre dazu der rechte Ort gewesen. (Beifall.) Schrieb uns doch Herr Loeb: „Ich betrachte es nicht allein als eine große Ehre, in solcher Weise zu einem Vortrage aufgefordert zu sein, sondern es ist auch eine Genugtuung für mich, einer der Ersten zu sein, der die herzlichen internationalen Beziehungen wiederherstellt, welche in der Wissenschaft vor den unglücklichen Ereignissen von 1914 bestanden", und ferner: „Ich habe das Gefühl, daß ein Zusammenwirken der Vertreter der Wissenschaft aller Länder notwendig ist, um die Zivilisation über die nächsten zwanzig oder dreißig Jahre hinwegzubringen, in denen sie durch die vom Kriege veranlaßte Verarmung bedroht ist." Ich glaube, in Ihrer aller Sinne zu sprechen, wenn ich Herrn Loeb versichere, daß diese Worte in unseren Herzen lebhaften Widerhall finden. (Beifall.)

Ebenso sind wir überzeugt, daß auch die anderen Kollegen, die wie aus Skandinavien so auch aus Holland, Italien, der Schweiz und den österreichischen Ländern zu uns gekommen sind damit gern bekunden wollen, daß die Zeit der Völkerverhetzung und Völkerverleumdung endlich ein Ende nehmen muß, und daß die Wissenschaft die Stelle ist, von der aus der Anfang damit gemacht werden muß, daß das Licht der Wahrhaftigkeit, der gegenseitigen Achtung und Duldung die Nebel zerteilt, die Haß und Neid, Lug und Trug immer noch über die Beziehungen der Menschen untereinander zu breiten bemüht sind. (Beifall.)

Der Weg freilich zu diesem Ziele ist noch weit; allein er muß unbeirrt weiter beschritten werden; immer größer wird die Zahl derer, die auf ihm sich finden. Vorläufig führt in Europa leider noch der Haß seine zerstörende Herrschaft.

Unserem Volke, nicht zum mindesten der deutschen Wissenschaft, sind dadurch schwere Sorgen um die Aufrechterhaltung ihrer wirtschaftlichen Existenz bereitet.

Sehr dunkel liegt die nächste Zukunft vor uns, zumal im eigenen Volke die Größe der Gefahr, die durch Frankreichs Vernichtungswillen über uns schwebt, immer noch nicht allgemein erkannt ist. Aber ich denke, wenn Sie, meine Herren, die aus dem Auslande zu uns gekommen sind, in Ihre Heimat zurückkehren, werden Sie die Überzeugung mitnehmen, daß im deutschen Volke, in der deutschen Wissenschaft lähmende, verzweifelnde Mutlosigkeit keine Stätte hat, sondern die Herzen noch immer so frisch und mutig schlagen wie in den schweren Kriegsjahren, dessen gewiß, daß das Schicksal die harten Zeiten nur sendet, damit wir durch ihre Überwindung unsere seelischen und geistigen Kräfte stählen, gewiß auch, daß, wie so manchmal schon in der Vergangenheit, Feindeshaß, Unterdrückung und Gewalttat den deutschen Geist zwar beengen, nicht aber beugen und der Zuversicht berauben können, daß auf dunkle Tage wieder eine lichte Zukunft folgt.

Lassen Sie uns in diesem Bewußtsein an die wissenschaftliche Arbeit unserer Tagung gehen, deren umfang, reiches Programm ja am besten bekundet, wie ernst und eifrig an unseren Forschungsstätten gearbeitet wird, aller Not der Zeit zum Trotz. (Beifall.)

Herr Geh. Oberreg.-Rat Dr. **Regelsberger**: Meine sehr geehrten Damen und Herren der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte Chemie! Für Ihre freundliche Einladung zu Ihrer diesjährigen Hauptversammlung haben zwar die Präsidenten der hier vertretenen Reichsanstalten, des Reichspatentamtes, des Reichsgesundheitsamtes, der physikalisch-technischen und chemisch-technischen Reichsanstalt bereits schriftlich Ihrem Vorstand den Dank ausgesprochen. Es gereicht mir aber zur hohen Ehre und ist mir, als einem ihrer ältesten Mitglieder, eine besondere Freude, diesen Dank hier noch mündlich wiederholen zu dürfen. Gestatten Sie mir noch anschließend einige kurze Worte. Man hat wohl gelegentlich gefragt, was hat die Deutsche Bunsen-Gesellschaft mit diesen Behörden zu tun? Für das Patentamt, das ich insbesondere hier zu vertreten habe, glaube ich die Antwort auf eine einfache Formel bringen zu können und für die anderen Behörden wird es ähnlich liegen: so vielfältig und weitverzweigt die Beziehungen Ihrer Wissenschaft und damit Ihrer Gesellschaft zur Technik, zum gewerblichen Leben, ja zum Leben überhaupt, sind, so vielfach sind auch die Beziehungen, die das Patentamt zu Ihren Forschungsgebieten hat, denn das Patentamt hat ja die Aufgabe, unter anderem auch die Ergebnisse Ihrer Forschungen, in die Sprache der Technik übersetzt, bei der Prüfung der Erfindungen zum Nutzen der Technik wieder zu verwerten. Von diesem Gesichtspunkt aus hat das Patentamt und haben seine Mitglieder das größte Interesse an Ihren Bestrebungen und Erfolgen. Und in diesem Sinne besonders möchte ich mir erlauben, Ihnen namens des Reichspatentamtes, des Reichsgesundheitsamtes, der physikalisch-technischen und chemisch-technischen Reichsanstalt die besten Wünsche für einen guten und gedeihlichen Verlauf ihrer Tagung darzubringen. (Beifall.)

Herr Professor Dr. **Foerster**: Ich danke Ihnen, Herr Geheimrat, im Namen der Gesellschaft für Ihre freundlichen Begrüßungsworte.

Es wäre jetzt der Geschäftsbericht der Gesellschaft zu verlesen. Ich kann aber davon absehen, da er morgen früh gedruckt in Ihren Händen sein wird. Damit ist Ihnen Zeit gegeben, daß Sie bis zu der morgen nachmittag stattfindenden geschäftlichen Sitzung sich über ihn unterrichten können. Aber einen Punkt unserer geschäftlichen Tagung möchte ich doch an dieser Stelle vorwegnehmen. Unsere Gesellschaft hat in diesem Jahre einen schmerzlichen Verlust erlitten, insofern, als der langjährige Geschäftsführer unserer Gesellschaft, Herr Professor Dr. **Wagner**, durch seinen Gesundheitszustand sich genötigt sah, sein Amt niederzulegen und in andere Hände übergehen zu lassen. Über 25 Jahre lang hat Herr Professor Dr. **Wagner** als Geschäftsführer unserer Gesellschaft in ausgezeichneter Weise, mit großer Hingebung und Umsicht, gewissenhaft und mit feinem Takt die Geschäfte geführt, so daß sich die Gesellschaft seiner Führung vertrauensvoll hingeben konnte, wie die Passagiere eines großen Dampfers sich einem alten bewährten Kapitän anvertrauen. Es ist für uns eine besonders große und freudig begrüßte Pflicht, ihm für die hohen Verdienste, die er sich um die Gesellschaft erworben hat, unseren Dank zu bekunden, deshalb schlägt Ihnen der engere Ausschuß der Gesellschaft vor, Herrn Professor Dr. **Wagner** zum Ehrenmitglied zu ernennen. (Bravo!) Aus Ihrer freundlichen Zustimmung sehe ich, daß Sie mit dem engeren Ausschuß einverstanden sind; es ist also für Herrn Professor Dr. **Wagner** der Augenblick gekommen, wo ich ihn als Ehrenmitglied der Gesellschaft begrüßen kann. Ich knüpfe daran den Wunsch, daß er, in wieder gekräftigtem Gesundheitszustand in beratender Eigenschaft unserer Gesellschaft noch lange zur Seite stehen wird.

Herr Professor Dr. **Wagner**: Gestatten Sie mir,



meine sehr geehrten Damen und Herren, daß ich Ihnen mit wenigen Worten meinen Dank ausspreche. Ihr Beschluß ehrt und erfreut mich außerordentlich, setzt mich aber zugleich in eine gewisse Verlegenheit, wenn ich vergleiche, was die anderen Ehrenmitglieder geleistet haben, und was ich leisten konnte. Immerhin, eine Ablehnung ist unmöglich, und so kann ich nur nochmals herrlichst danken und den Wunsch aussprechen, daß die Deutsche Bunsen-Gesellschaft weiter wachse und gedeihe und immer der Mittelpunkt für alle wissenschaftlichen

Herr Professor Dr. Foerster: **Wir haben heute die besonders große Freude, das Dreigestirn Arrhenius, Ostwald und Nernst unter uns zu sehen; wehmutsvoll vermissen wir unseren teuren van't Hoff. Um so freudiger begrüßen wir unseren Altmeister, Herrn Geheimrat Ostwald, und ich bin überzeugt, ich spreche in Ihrer aller Namen, wenn ich ihn bitte, am heutigen Vormittage, wie so oft in früheren Jahren, den Vorsitz zu übernehmen.** (Beifall.)
und technischen Bestrebungen auf dem Gebiete der physikalischen Chemis bleibt.

Vorträge.

Herr Geheimrat Wilhelm Ostwald in Großbothen:

ZUR ERÖFFNUNG.

Meine Damen und Herren. Die Auszeichnung, die heutige außerordentliche Tagung der Deutschen Bunsengesellschaft eröffnen zu dürfen, verdanke ich offenbar geschichtlichen, d. h. ziemlich weit zurückliegenden Ursachen. Nicht nur durfte ich während der ersten entwicklungsfreudigen und daher zuweilen etwas stürmischen Jugendjahre unserer Gesellschaft in einem besonders nahen Verhältnis zu ihr stehen: auch der Abschluß dieser Periode fand 1898 hier in Leipzig durch eine besonders erinnerungsreiche Tagung statt. Hier war es, wo unser unvergeßlicher Meister van't Hoff die Leitung unserer Gesellschaft übernahm, die er durch eine Reihe von Jahren ruhmvoll führte. Hier hat ferner Prof. Zsigmondy uns zum ersten Male die merkwürdigen Reaktionen des kolloid gelösten Goldes gezeigt. Sie wissen alle, daß seitdem eine ausgedehnte Wissenschaft, die Kolloidchemie, als Zweig der physikalischen Chemie entstanden ist, die ihre überschießende Lebenskraft gerade in diesen Tagen durch die Gründung einer eigenen Gesellschaft bewährt hat, der wir hiermit — ich weiß nicht recht, ob als Mutter, Schwester oder Tante — unseren herzlichsten Willkommengruß entbieten. Die ersten Nachrichten über das kolloide Gold reichen ja um mehr als ein Jahrhundert zurück, da seine Darstellung und Eigenschaften von J. B. Richter, dem Schöpfer der Stöchiometrie beschrieben wurden. Die Kenntnis des kolloiden Zustandes wurde dann grundlegend durch Graham in London gefördert, dem wir die Bildung und Benennung des Begriffs verdanken. Aber zu einer regelmäßig betriebenen Wissenschaft hat sich die Kolloidchemie erst im laufenden Jahrhundert entwickelt, und wieder ist der organisatorische Teil daran uns Deutschen zugefallen. Denn bei uns erscheint die führende Zeitschrift, bei uns sind die grundlegenden Lehrbücher geschrieben worden und bei uns endlich ist der erste Laboratoriumsunterricht eingerichtet worden, durch welchen die neuen Mitarbeiter herangebildet werden. Leider kann Prof. Zsigmondy, der einen wesentlichen Anstoß hierzu gegeben hat, sich nicht mit uns des Erfolges freuen, da er zurzeit die deutsche Wissenschaft in Spanien zu vertreten hat.

Eine weitere Erinnerung heftet sich daran, daß auf jener Leipziger Tagung Prof. Goldschmidt erstmalig sein Thermit einem größeren Kreise vorgeführt hat. Lag die Entwicklung der Kolloidchemie vorwiegend (aber keineswegs ausschließlich) nach der theoretischen Seite, so haben wir es hier mit einer Sache zu tun, die inzwischen eine gewaltige praktische Bedeutung gewonnen hat.

Endlich kann ich nicht umhin, eine Erinnerung mehr persönlicher Natur zurückzurufen. Unter den zahlreichen Einzelvorträgen fiel einer seitens eines wenig bekannten und damals noch jungen Fachgenossen sowohl durch die Menge des in gedrängtester Form mitgeteilten Materials — es handelte sich, wenn ich mich recht erinnere, um elektrolytische Reduktions- und Oxydationsvorgänge an organischen Verbindungen — wie durch die ganz ungewöhnliche Geläufigkeit auf, mit der dies Material den überraschten Hörern gleichsam über den Kopf gegossen wurde. Die Eilzugsgeschwindigkeit der Darbietung übertraf mehrfach die durchschnittliche Reaktionsgeschwindigkeit der Zuhörer. So kam es, daß ein Fachgenosse, bei welchem vielleicht das Mißverhältnis beider Geschwindigkeitskoeffizienten besonders groß war, lebhafte Angriffe gegen den Redner richtete, die mich als Vorsitzenden veranlaßten, für eine gerechtere Beurteilung der Arbeit einzutreten. Ihr Autor war damals in unserem Kreise nur wenig bekannt. Inzwischen ist das freilich ganz anders geworden; sein Name war nämlich Fritz Haber.

So sind es in der Tat reiche Erinnerungen, welche jene Leipziger Tagung von 1898 mit der heutigen verbinden. Aber unserer jungen Wissenschaft liegt die Pflege von Erinnerungen nicht zunächst am Herzen; sie lebt der Gegenwart und drängt zur Zukunft. Während sie damals hauptsächlich beschäftigt war, im eigenen Gebiete heimisch zu werden, will sie heute überschauen, was sie anderwärts zu leisten vermag. Einfluß der physikalischen Chemie auf andere Wissenschaften lautet der Leitgedanke der heutigen Tagung.

So wird Prof. Goldschmidt aus Kristiania uns zeigen, wie das Werden und Sein der Erdkruste durch unsere Wissenschaft beleuchtet wird. Prof. Arrhenius wird uns von der Erde hinaus ins Weltall führen. Beide behandeln die anorganische Welt. Es war vorgesehen, daß Prof. Jacques Löb aus New York uns den Einfluß der physi-

kalischen Chemie auf die biologischen Wissenschaften, speziell die Physiologie erläutern sollte. Leider hat sich der ausgezeichnete Forscher außer Stande gesehen, die beabsichtigte Reise nach Leipzig auszuführen. Aber die Biologie umfaßt nicht allein die Physiologie; auch Psychologie und Soziologie gehören dazu und in den Rahmen der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte: denn sie sind Naturwissenschaften, wie Chemie und Physik. So entspricht es durchaus dem Entwicklungsbestreben der Gesamtwissenschaft, daß auch diese oberen Stufen der Pyramide der Wissenschaften folgeweise betreten werden. Der Vortrag über Farbenlehre, den ich hernach Ihnen werde halten dürfen, stellt einen solchen Vorstoß in das Gebiet der Psychologie dar.

Zum Zeichen aber, daß bei dieser Ausdehnung auf die Nachbargebiete die Bunsengesellschaft nicht vergißt, im eigenen Hause Umschau zu halten, wird Prof. Nernst uns zu einem Fortschritt an jenen Teil unserer Wissenschaft führen, den wir als den entwicklungsbedürftigsten bezeichnen müssen, die Photochemie. Wir haben alle die Überzeugung, daß sein weitschauendes Auge und seine sichere Hand hier grundlegende Arbeit leisten werden.

Damit ist das Programm der heutigen Tagung entwickelt. Ehe wir aber zu seiner Ausführung gehen, möchte ich noch ein Wort sagen, das bei diesem festlichen Anlaß aussprechen zu dürfen mir eine ganz besondere Freude ist. Unter den Namen, die ich Ihnen soeben genannt habe, sind solche ausländischer Freunde und Arbeitsgenossen reichlich vertreten. Es ist dies ein Zeichen dafür, daß nach den Jahren blutigen Hasses, die hinter uns liegen, endlich wieder der Gedanke siegreich aufstrahlt, daß von allen Gütern der Menschheit das höchste die Wissenschaft ist. Deshalb gehört sie auch der ganzen Menschheit an und verbindet uns alle zu einer untrennbaren Gemeinschaft, die wir zur Pflege und Mehrung dieses höchsten Gutes fähig und bereit sind. Dies ergibt Beziehungen, die weit oberhalb der politischen und wirtschaftlichen Erschütterungen liegen, die gegenwärtig die Völker des ganzen Erdballs durchwühlen. Vergebens haben Verblendete versucht, politischen Haß in die Wissenschaft hineinzutragen und große Kulturvölker von der gemeinsamen Arbeit auszuschließen. Sie haben nur kurzen Erfolg gehabt. Die große Versammlung, in deren Rahmen wir tagen, und die kleinere unserer Gemeinschaft legen gleicherweise Zeugnis ab für die untrennbare Einheit aller Kulturarbeiter und wir danken von ganzem Herzen unseren auswärtigen Genossen, daß sie durch ihr Erscheinen auf unserer deutschen Versammlung ein weithin sichtbares Zeichen dieser Einheit gegeben haben. Weder der Kampf aller gegen alle, wie er in der Tierwelt heimisch ist, noch der Kampf Aller gegen Einen, den wir eben in den niederen Gebieten der Menschheit haben erleben müssen, ist die Losung der Wissenschaft. An die Stelle des Kampfes ist die allseitige Arbeit zur Mehrung des unzerstörbaren Schatzes getreten, den die Menschheit in der Kultur, in erster Linie in der Wissenschaft besitzt und beständig vermehrt. Wir tagen in einem Lande, das zurzeit politisch unterdrückt und wirtschaftlich ruiniert ist. Aber in diesem höchsten Gebiet der Menschheit dürfen wir uns trotzdem allen anderen Völkern mindestens gleichwertig fühlen und beim Austausch der neuen Früchte der Wissenschaft sind wir reichlich ebenso die Gebenden wie die Empfangenden.

Es fügt sich besonders freundlich, daß ich Ihnen einen Vorschlag unterbreiten darf, der jenes allgemeine Verhältnis auf das glücklichste zum Ausdruck bringt. Die Tagesordnung schreibt mir vor, daß ich nun das Amt des Vorsitzenden mit dem des Vortragenden zu vertauschen habe. Es ist also für diese Zeit ein anderer Vorsitzender zu bestellen. Herr Prof. Arrhenius, dem unsere Gesellschaft ihr erstes geistiges Betriebskapital, den Ionenbegriff verdankte, hat sich bereit erklärt, dies Amt zu verwalten. Aus Ihrem Beifall ersehe ich, wie willkommen Ihnen dies prachtvolle Symbol der völkerverbindenden Macht der Wissenschaft ist. So bitte ich dich, lieber Freund Arrhenius, den Vorsitz und die Leitung der Sitzung zu übernehmen und mir das Wort zu meinem Vortrag zu verstatten.

Herr Prof. Dr. Arrhenius: Meine sehr verehrte Versammlung! Ich gestatte mir, dem Wunsche meines Herrn Vorredners nachzukommen und ihm das Wort zu erteilen.

Herr Geheimrat Wilhelm Ostwald in Großbothen:

WELCHE FORTSCHRITTE HAT DIE NEUE FARBENLEHRE GEBRACHT?

Der Inhalt der neuen, quantitativen Farbenlehre ist in Büchern, Zeitschriften und Vorträgen so oft der Allgemeinheit vorgelegt worden, daß er als bekannt vorausgesetzt werden darf. Doch besteht in auffallendem Maße Unklarheit darüber, was an der neuen Lehre tatsächlich neu ist, so daß die Darlegung der erzielten Fortschritte keine unnütze Arbeit sein dürfte, weil dadurch deren Bedeutung und Tragweite deutlich in das Licht gerückt und ihre Aufnahme in die Wissenschaft und Praxis, soweit sie der sachlichen Kritik dabei standhalten, beschleunigt wird.

Der Hauptpunkt des Fortschrittes wird durch das Wort: quantitative Farbenlehre deutlich gekennzeichnet. Im Gegensatz zu der älteren Farbenlehre, die mit Ewald Hering abschließt und die zwar die Ordnung, nicht aber die Messung der Farben ergeben hatte, beruht die neue Lehre auf dem Nachweis der Meßbarkeit der Farben, insbesondere der Körperfarben, auf der Durch-



führung solcher Messungen und endlich auf der Entwicklung einer durchgreifenden zahlenmäßigen Systematik aller denkbaren und möglichen Farben, die zu einer rationellen Normung und zuletzt zu einer Harmonielehre der Farben geführt hat. Die Folgen eines solchen Schrittes aus der qualitativen Epoche in die quantitative kann man sich an der Entwicklungsgeschichte der Chemie veranschaulichen, welche den entsprechenden Vorgang gegen Ende des achtzehnten Jahrhunderts durchgemacht hat, und deren selbständiges Leben als Wissenschaft der Hauptsache nach durch diese Wendung erst ermöglicht wurde.

Um die Aufgabe der Messung der Farben zu lösen, waren zunächst einige neue Begriffsbildungen notwendig. Zunächst die Unterscheidung der unbezogenen Farben von den bezogenen. Die ersten treten einzeln in einem dunklen Gesichtsfelde auf. Wir beobachten sie in den optischen Apparaten, wie dem Spektroskop, dem Farbenmischer, dem Polarisationsapparat usw. Für sie gilt die Kennzeichnung von Helmholtz, daß man sie alle (mit Ausnahme der Purpurfarben) aus Lichtern bestimmter Wellenlänge plus Weiß mischen kann. Sie enthalten deshalb zwei Veränderliche, nämlich die Wellenlänge des homogenen farbigen Lichts und die Menge des Weiß und lassen sich demgemäß nach Helmholtz in einer Kreisfläche vollständig dars ellen, welche die reinen Lichter im Umfange, Weiß in der Mitte und die Mischungen längs der Radien stetig geordnet enthält.

Die unbezogenen Farben sind aber weit entfernt, die Farben unserer Umwelt vollständig darzustellen. Sie enthalten weder Grau, noch Braun, noch Olivgrün, Schwarzblau, Graurosa usw.; es fehlen mit einem Wort alle trüben Farben, die doch die überwältigende Mehrzahl der Körperfarben ausmachen,

Diese trüben Farben finden wir überall in unserer Umwelt vor. Dort sehen wir die Körperfarben unabhängig von der Stärke der Beleuchtung, solange diese nicht unter oder über den Grenzen liegt, innerhalb deren das Auge normal arbeitet. Auch ziemlich starke qualitative Änderungen der Beleuchtung, wie der Übergang vom Tageslicht zum künstlichen verhindert nur in besonderen Fällen die gleichartige Auffassung der Köperfarben. Wesentlich hierfür ist nur, daß wir durch die Anwesenheit wohlbekannter Körper im Gesichtsfelde Sicherheit über Art und Stärke der Beleuchtung haben. Auf diese stützt sich unser Farburteil; daher der Name: bezogene Farben, der gleichbedeutend ist mit Körperfarben (Herings Erinnerungsfarben).

Der entscheidende, bisher übersehene Unterschied der bezogenen Farben von den unbezogenen ist, daß sie eine unabhängige Veränderliche mehr besitzen. Deshalb haben sämtliche Forscher, welche eine rationelle Ordnung aller Farben angestrebt haben, von Tobias Mayer, Johann Lambert, Philipp Runge bis Chevreul, Maxwell, Doppler u. a. zu körperlichen oder dreidimensionalen Darstellungen greifen müssen,

Welches ist nun die dritte Veränderliche, die zu den zweien der unbezogenen Farben hinzutritt? Es ist das Schwarz. Durch dieses erweitert sich der Weißpunkt zu der Graulinie, die von Weiß durch alle Stufen des Grau bis Schwarz führt. Und ebenso geht durch das Schwarz die Linie, in der sich zwischen Weiß und gesättigter Buntfarbe alle Zwischenfarben gleichen Farbtons ordnen, in die Fläche über, welche alle, auch die trüben Abkömmlinge einer gegebenen Buntfarbe aufnimmt. Schon Hering hat gezeigt, daß man diese am besten in einem Dreieck ordnet, in dessen Ecken Weiß, Schwarz und gesättigte Buntfarbe oder Vollfarbe liegen. Er hat aber den Gedanken ausdrücklich abgelehnt, daß diese Ordnung eine quantitative sein könne.

Tatsächlich ist eine solche unmöglich, solange man die Farbe nur als Empfindung betrachtet. Daß sie in erster Linie als eine Empfindung aufzufassen ist, hat schon Schopenhauer grundlegend dargetan und Hering siegreich durchgeführt. Es war nur noch die neue Erkenntnis nötig, daß diese Empfindungen, die an sich von der Natur und Größe der Reize, sowie von der Stimmung des Auges in unabsehbarer Mannigfaltigkeit abhängen, von uns erfahrungsmäßig einer rein physikalischen Größe eindeutig zugeordnet werden. Von der Art und Stärke der Beleuchtung ist diese Größe unabhängig, also für eine gegebene Oberfläche konstant, und sie bedingt maßgebend das, was wir die Farben unserer Umwelt, insbesondere die Körperfarben nennen.

Diese Größe ist die Rückwerfungszahl oder die spezifische Remission. Jede Körperfläche wirft von jeder Lichtart einen bestimmten Anteil zurück, der zwischen 0 und 1 liegen kann, aber von der Lichtstärke ebenso unabhängig ist, wie von der Anwesenheit anderer Lichtarten. Ist sie auch vom Einfallswinkel unabhängig, so liegt eine absolut matte Oberfläche vor; die Abhängigkeit vom Einfallswinkel bedingt Glanz. Hat die Rückwerfung für alle Lichtarten den Wert 1 und ist die Fläche absolut matt, so heißt sie absolut weiß; ist die Rückwerfung 0, so heißt die Fläche absolut schwarz; ist sie von der Wellenlänge unabhängig, so liegt vollkommenes Grau vor; die Abhängigkeit von der Wellenlänge endlich bedingt eine bunte Farbe. Damit sind die Grundlinien dieser Verhältnisse gezeichnet.

Die eindeutige Abhängigkeit zwischen Rückwerfung und Farbe besteht indessen nur in dem Sinne, daß zu jeder Rückwerfung eine und nur eine Farbe geordnet ist. Umgekehrt aber besteht die Eindeutigkeit nicht, denn sehr verschiedene Rückwerfungen können die gleiche Farbe ergeben. Hierdurch ist die Mannigfaltigkeit der Farben sehr

viel kleiner, als die der Kombinationen von Wellenlängen und Rückwerfungszahlen; gleichzeitig liegt hierin der Grund, weshalb es unmöglich ist, eine Farbensytematik auf den Wellenlängenwerten aufzubauen. Noch weniger ist eine Farbenmessung auf einer Grundlage möglich, welche für dieselbe Farbe unbestimmt viele verschiedene Maßzahlen ergeben würde.

Das Auge hat nämlich die Fähigkeit, beliebige Gruppen von Wellenlängen zu einheitlichen Empfindungen zu integrieren. Biologisch ist dies leicht verständlich, denn an den Körperfarben, die solche Gruppen zurückwerfen, hat sich die Funktion des Sehens entwickelt. Homogene Lichter kommen in der Natur überhaupt nicht vor, sondern nur in physikalischen Apparaten. Daher war Goethes gefühlsmäßiger Protest gegen die Begründung der Farbenlehre auf Newtons Analyse des Lichtes ganz berechtigt und sein Mahnruf: Freunde, flieht die dunkle Kammer! kann in gewissem Sinne als ein Leitgedanke der neuen Lehre gelten.

Diese integrierende Fähigkeit des Auges ist nun die Grundlage der Farbenmessung, die für die neue Lehre das nächstliegende Kennzeichen bildet. Sie ermöglicht, Lichtfilter herzustellen, welche zwar erheblich breite Spektralgebiete durchlassen, psychologisch aber einheitlich wirken. Man erkennt dies bei der Betrachtung eines möglichst reinfarbigen Farbenkreises durch solch ein Filter. Ist es psychologisch einheitlich, so teilt es den Farbenkreis in eine dunkle und eine helle Hälfte, die durch kurze unbunte Übergänge verbunden sind. Ist es nicht einheitlich, so sind an den Übergangsstellen bunte Farben erkennbar.

Solche Lichtfilter machen nämlich erst eine Farbenmessung im psychologischen, also eigentlichen Sinne möglich. Betrachten wir z. B. ein rotes Papier durch das rote Filter, so würde es ebenso hell erscheinen, wie ein rein weißes Papier, wenn es rein rot wäre, d. h. nur rotes Licht, aber dieses vollständig zurückwürfe. Denn mehr als alles rote Licht, das vom weißen Papier zurückgeworfen wird, bekommt man auch an diesem nicht zu sehen. Da aber jedes rote Papier tatsächlich nur einen Teil des roten Lichtes zurückwirft, den Rest dagegen verschluckt, so wirkt dieser als Schwarz und das rote Papier sieht dunkler aus. Man kann nun ein Grau aufsuchen, welches hinter dem roten Filter ebenso aussieht, wie das rote Papier: dann enthalten beide gleichviel Schwarz. Am grauen Papier kann man diesen Anteil photometrisch messen: folglich ist auch der Schwarzgehalt am roten Papier bekannt.

Betrachtet man dasselbe Papier durch ein seegrünes Filter, so wirkt das Rot wie Schwarz, da es nicht durchgelassen wird, und das Papier würde absolut schwarz aussehen, wenn es nicht einen gewissen Anteil Weiß enthielt. Sucht man wieder das Grau auf, welches hinter dem Filter ebenso aussieht, so ergibt sich der Weißgehalt in der Farbe des Papiers.

Nun gilt für jede Körperfarbe die Gleichung $v + w + s = 1$, wo v = Vollfarbe, w = Weiß, s = Schwarz ist. Auch diese Gleichung ist neu; sie ist der Schlüssel zur ganzen Farbenanalyse. Zwar hat Maxwell schon vor 60 Jahren gezeigt, daß alle Ergebnisse der additiven Farbmischungen (Farbkreisel und bunte Lichter) sich durch lineare Gleichungen zwischen den Mengen der Bestandteile darstelten lassen; er war aber nicht bis zu der allumfassenden Gleichung $v + w + s = 1$ vorgedrungen, weil er noch nicht Vollfarbe, Weiß und Schwarz als die Komponenten aller Farben erkannt hatte.

Auf die experimentellen Hilsmittel, welche ich konstruiert habe, um die Analyse der Farben schnell durchzuführen, gehe ich hier nicht ein; es genüge die Mitteilung, daß sie sich in einer ausgedehnten Praxis unter den verschiedenartigsten Händen bewährt haben. Insbesondere hat sich herausgestellt, daß Frauen es schnell zu einer großen Sicherheit in der Farbanalyse bringen.

Durch die Messung von w und s ist vermöge der Gleichung $v + w + s = 1$ natürlich auch der Wert von v (Vollfarbe) bestimmt. Die Farbanalyse ist aber damit noch nicht durchgeführt, denn außer der Menge, die auf solche Weise allerdings gemessen wird, besitzt die Vollfarbe noch eine qualitative wesentliche Eigenschaft, die wir feststehendem Gebrauch gemäß den Farbton nennen und mit Gelb, Rot, Blau, Grün usw. bezeichnen. Auch hier bedurfte es neuer experimenteller wie begrifflicher Ermittelungen, um die Aufgabe der Messung zu lösen.

Wie bekannt, ordnen sich die Farbtöne in eine geschlossene Reihe: Gelb, Kreß (Orange), Rot, Veil (Violett), Ublau (Ultramarinbl.), Eisblau (grünlichbl.), Seegrün (kaltes Gr.), Laubgrün (warmes Gr.), abgekürzt G, K, R, V, U, E, S, L, wo sich das Laubgrün wieder stetig an das Gelb schließt, zum Farbtonkreise oder Farbkreise. Die Spektralfarben zeigen die gleiche Ordnung, aber unvollständig; in ihnen fehlen die Purpurtöne zwischen Rot und Veil, etwa $^1/_5$ des Farbkreises. Sie bilden deshalb ein Band mit den Enden Rot und Veil, nicht aber einen geschlossenen Kreis. Schon diese Tatsache beweist endgültig, daß die homogenen Lichter nicht die Grundlage der Farbenwelt, die wir erleben, bilden können. Denn in diesem Falle müßten sich die Farbtöne zu einer geraden Reihe ordnen lassen, etwa wie die Reihe Weiß, Grau, Schwarz.

Das gleiche ergibt die Spektralanalyse der Körperfarben. Alle gelben Oberflächen ohne jede Ausnahme weisen bei der Zerlegung die gesamten roten, kressen, gelben und laubgrünen Lichter (etwa bis zur Linie F) ungeschwächt auf; die anderen Lichter fehlen. Ebenso verhalten sich die anderen reinfarbigen Oberflächen; Ultramarinblau enthält



z. B. die Lichter vom Seegrün (Linie F) durch die beiden Blau bis zum Veil der kürzesten Wellen.

Diese und viele andere Tatsachen zeigen, daß man die reinen Körperfarben nicht wie bisher als etwas verbreiterte Spektralfarben auffassen darf, sondern daß hier eine ganz neue Begriffsbildung Platz zu greifen hat. Tatsächlich liegt hier der Punkt, in welchem die neue Lehre am stärksten von der alten abweicht. Wir werden nämlich allen Tatsachen gerecht, wenn wir als Ideale der Körperfarben nicht die homogenen Lichter auffassen, sondern die Farbenhalbe, d. h. die Summe aller Lichtarten, welche einen halben Farbkreis ausmachen und systematisch um die Wellenlänge liegen, die den fraglichen Farbton aufweist. So besteht das Farbenhalb des Gelb aus rotem und kressem Licht auf der einen, laubgrünem und etwas seegrünem auf der anderen Seite des spektralen Gelb.

Ebenso wie man das Farbenhalb durch die vorhandenen Lichter definieren kann, läßt es sich durch die fehlenden Lichter definieren, welche der vorliegende farbige Körper durch Schluckung fortgenommen hat. Denn das Schluckgebiet deckt die andere Hälfte des Spektrums, ist also gleichfalls ein Farbenhalb. Nun ist das die allgemeine Eigenschaft der stark gefärbten Körper, daß sie breite Spektralgebiete verschlucken und den Rest zurückwerfen. Wir erleben deshalb in der Natur unaufhörlich die Wirkung solcher (angenäherter) Farbenhalbe, während wir homogene Lichter niemals antreffen. Daher sind die Farbenhalbe die physiologisch und psychologisch gegebenen und allein vorhandenen Quellen unserer Farberlebnisse und ihrer Ordnung.

Die Lehre vom Farbenhalb gestattet die vollständige Erledigung zahlreicher Fragen, die bisher unbeantwortet geblieben waren. Zunächst gibt sie Auskunft, wie der Gehalt an Weiß und Schwarz der Körperfarben zustande kommt. Beträgt die Schluckung mehr als ein Farbenhalb, so wirkt der Überschuß als Schwarz; beträgt sie weniger, so bilden umgekehrt die überschießenden Lichter Weiß. Das gleiche gilt für den Fall, daß die Schluckung und Rückwerfung unvollkommen ist. Da insbesondere das letzte für alle Körperfarben mehr oder weniger zutrifft, so folgt, daß alle Körperfarben neben Vollfarbe Weiß und Schwarz enthalten müssen, wie es auch die Farbenanalyse experimentell ohne Ausnahme ergibt.

Ferner erklärt die neue Lehre, weshalb zu jeder Farbe des Farbkreises eine Gegenfarbe existiert, die mit ihr additiv vermischt Weiß, bzw. neutrales Grau ergibt. Zunächst ist uns das Weiß nur als Mischung aller Farben des Spektrums bekannt, und ein Zusammenhang mit dem Weiß aus zwei Gegenfarben ließ sich nicht erkennen, solange diese als homogene Lichter aufgefaßt wurden.

Faßt man dagegen nach der neuen Lehre die (idealen) Körperfarber als je ein Farbenhalb enthaltend auf, so ergibt sich sofort der gesuchte Zusammenhang. Die zweite Farbe jedes Gegenfarbenpaares wird eben von dem Farbenhalb gebildet, das in der ersten nicht enthalten, weil verschluckt ist. Folglich enthält die Summe beider Farben notwendig alle Lichter des Spektrums und kann daher nichts anderes als Weiß ergeben. Sind die Körperfarben nicht ideal, so enthalten sie neben der Vollfarbe mit ihrem Farbenhalb nur Weiß und Schwarz, die das durch die vollfarbigen Anteile erzeugte Weiß nicht stören.

Daß auch die Mischung homogener Lichter in den Gegenfarben die Empfindung Weiß ergibt, stellt sich demgemäß als eine sekundäre Erscheinung heraus, die der Ähnlichkeit der Farben homogener Lichter mit denen der Körperfarben entstammt. Deshalb ist es auch, wie die Beobachtung längst gelehrt hat, schwierig, ihre Vermischung zu Weiß zu bewerkstelligen, da die Einzelempfindungen sich stark vordrängen, Die Schwierigkeit ist so groß, daß Helmholtz bei seinen ersten Versuchen nur aus Rot und Grün Weiß erhalten konnte, und bei den anderen Paaren die Weißbildung in Abrede stellte. Der mathetische Nachweis Graßmanns, daß die Summierung zu Weiß von jedem Gegenfarbenpaar postuliert werden muß, veranlaßte ihn dann zu einer Verbesserung seiner Methode, welche auch aus den anderen Paaren Weiß ergab. Schon Newton hatte angegeben, daß spektrale Gegenfarbenpaare „unbenennbare“ (anonymous) Mischungen liefern, während sich aus drei und mehr homogenen Lichtern leicht Weiß erhalten lasse. Auch diese Beobachtung findet ihre Deutung erst durch die Lehre vom Farbenhalb.

Endlich sei noch in aller Kürze darauf hingewiesen, daß zwar die Lehre von der additiven Mischung durch die bekannte, auf Newton zurückgehende Schwerpunktskonstruktion (die mit Maxwells Satz von der linearen Form der Farbgleichungen identisch ist) grundsätzlich festgelegt ist, daß aber die praktisch sehr viel wichtigeren subtraktiven Mischungen, welche erst Helmholtz begrifflich von den additiven unterschied, bisher jeder theoretischen Erfassung entbehrten. Auch hier hat die Lehre vom Farbenhalb nicht nur grundsätzliche Aufklärung und Ordnung gebracht, sondern auch eine Anzahl bisher unverständlicher Tatsachen (z. B. die Verschiebung des Farbtons gelber und kresser, sowie blauer Farben beim Verdünnen nach Grün hin) erklärt.

Einen besonderen Triumph konnte die Lehre bei der vielumstrittenen Frage nach der spezifischen Helligkeit der Farben feiern. Das reine Gelb der Körperfarben ist bekanntlich fast ebenso hell, wie das reine Weiß, während doch die gelben Lichter im Spektrum nicht mehr als $^1/_{20}$ der Gesamtmenge ausmachen. Eine Körperfläche, welche nur $^1/_{20}$ des auffallenden Lichtes zurücksendet, nennen wir schwarz; schwärzlich (mit einer

Tönung nach Olivgrün) müßte also im Körper aussehen, der alles gelbe Licht, aber nur dieses rücksendet. Achten wir aber darauf, daß im Farbenhalb des Körpergelb (Rot, Kreß, Gelb, Laubgrün) die größere Hälfte des Spektrums und dabei die hellsten Farben vorhanden sind, so begreifen wir die große Helligkeit der gelben Körperflächen, für welche die frühere Lehre gar keine Erklärung hatte.

Da weiterhin die Verteilung der Helligkeit im Spektrum seit Fraunhofers klassischen Arbeiten bekannt ist, so ist es möglich, die Helligkeit der Vollfarben unter der Voraussetzung zu berechnen, daß sie je ein Farbenhalb enthalten. Andererseits kann man durch unmittelbare Helligkeitsmessungen an Körperfarben und Berücksichtigung ihres Weiß- und Schwarzgehaltes die Helligkeit der entsprechenden Vollfarben experimentell bestimmen. Beide Wege ergaben völlig übereinstimmende Helligkeitswerte. Dies ist einer der stärksten Beweise für die Richtigkeit der neuen Lehre, denn die Frage nach der spezifischen Helligkeit der Farben war bis dahin eine Sammlung von Widersprüchen und Unzulänglichkeiten, während durch die neue Lehre alles in Ordnung und Harmonie erscheint. Selbst eine kleine quantitative Abweichung meiner ersten Messungen, welche die Versuchsfehler kaum überschritt, ist inzwischen durch A. v. Lagorio aufgeklärt und beseitigt worden.

In den letzten Darlegungen sind die Ergebnisse einer anderen Reihe von Arbeiten bereits vorausgenommen worden, auf die nunmehr eingegangen werden muß. Sie beziehen sich auf die Anordnung der Farben im Farbkreise.

Hierüber wußte man bisher so viel, daß jeder Farbe eine Gegenfarbe polar gegenübersteht, mit welcher zusammen sie Weiß ergibt. Hiernach sind Gelb und Ublau, Kreß und Eisblau, Rot und Seegrün, Veil und Laubgrün Gegenfarben. Obwohl diese bereits vor 100 Jahren durch Wünsch richtig bestimmt und dann um 1860 von Helmholtz von neuem nachgewiesen wurden, besteht bei den Malern und Kunsttheoretikern noch heute der alte Irrtum, als seien Gelb und Veil, Kreß und Blau, Rot und Grün Gegenfarben, ein Beweis, wie gering entwickelt bisher der Sinn für Farbharmonien war und ist. Die praktische Durchführung der richtigen Gegenfarben, nach welcher die eine Hälfte des Farbenkreises Gelb, Kreß, Rot und Veil enthält, die andere nur Blau und Grün, wurde auch von den vorgeschrittensten Koloristen nicht gewagt, weil sie nicht erkannten, daß Ublau und Eisblau ebenso verschieden sind, wie Gelb und Kreß, Seegrün und Laubgrün ebenso verschieden, wie Rot und Veil. Nur Hering hat die Gegenüberstellung der richtigen Gegenfarben im Kreise gefordert, wenn er auch die Teilung des Blau und Grün in je zwei deutlich verschiedene Farben nicht ausgeführt hat.

Hat man nun aber auch etwa zu einem gegebenen Gelb das richtige Ublau polar gegenübergestellt, so ist damit die Frage noch nicht beantwortet, in welchen Abständen man die zwischenliegenden Farben anordnen soll. Die Antwort Herings, daß das „Urrot" im rechten Winkel zum „Urgelb" und „Urblau" stehen müsse, ist ungenügend, solange diese Farben nur gefühlsmäßig definierbar waren.

Das fehlende Prinzip zur eindeutigen Einteilung des Farbkreises wurde von mir unter dem Namen des Prinzips der inneren Symmetrie aufgestellt und praktisch durchgeführt. Es besagt, daß in der Mitte zwischen zwei gegebenen Farbtönen derjenige Farbton stehen muß, der durch additive Mischung gleicher Mengen beider Mischfarfarben entsteht.

Wie man sieht, beruht die Möglichkeit, dies Prinzip anzuwenden, darauf, daß man gleiche Mengen der Farbe definieren und herstellen kann. Es mußte also die Messung der Farben erst erfunden sein, ehe man das Prinzip anwenden und danach eine richtige Farbkreiseinteilung herstellen konnte.

Die experimentelle Herstellung eines richtig geteilten 100-teiligen Farbkreises war eine große und anstrengende Arbeit. Sie mußte geleistet werden, da auf ihr aller weitere Fortschritt beruhte. Der ausgeführte Farbkreis entsprach sehr gut den gefühlsmäßigen Forderungen des Auges und fand auch eine unerwartete experimentelle Bestätigung auf folgendem Wege.

Vor einem Menschenalter hatten König und Dieterici die Unterschiedsschwellen im Spektrum bestimmt und dabei einen seltsam wellenartigen Verlauf gefunden, für den eine Beziehung zu anderen Tatsachen nicht zu finden war. Hier ergab sich eine solche. Ordnet man nämlich die Farben des Spektrums so, daß überall gleichen Unterschiedsempfindungen gleiche Abstände entsprechen, macht man m. a. W. das Spektrum psychologisch homogen, so erhält man genau dieselben Abstände, wie sie im rationell geteilten Farbkreise bestehen. Da hierzu wie erwähnt sehr eigenartige und erhebliche Verschiebungen im Spektrum erforderlich sind, so darf diese Übereinstimmung als eine durchschlagende Bestätigung nicht nur für die Richtigkeit des Prinzips der inneren Symmetrie, sondern auch für die Richtigkeit seiner experimentellen Anwendung angesehen werden. Der hiernach hergestellte 100teilige Farbkreis konnte daher mit Vertrauen den weiteren Arbeiten zugrunde gelegt werden.

Die Messung des Farbtons durch Vergleich mit diesem Normal-Farbenkreis ist weiter dadurch gesichert worden, daß er sowohl den homogenen Farben des Spektrums, wie den Farben der synthetisch hergestellten Farbenhalbe (welche auch eine unmittelbare Bestimmung der Purpurfarben ermöglichen) angeschlossen wurde. Dadurch ist



in Zukunft die Reduktion der gegenwärtigen Messungen auf eine spätere, mit größeren Mitteln zu höherer Genauigkeit durchzuführende neue Grundteilung des Farbenkreises ermöglicht. Man kann also ruhig mit der vorhandenen Teilung die vielfachen Forschungen beginnen, die sich nunmehr als ausführbar darbieten, ohne befürchten zu müssen, daß die Ergebnisse durch die spätere Revision wertlos gemacht würden.

Zur Ausführung solcher Messungen wurde ein einfacher Apparat, der Polarisations-Farbenmischer oder Pomi konstruiert, der auf dem Prinzip der Neutralisation durch die Gegenfarbe beruht und inzwischen eine ausgedehnte Anwendung gefunden hat.

Wir haben nun die Unterlagen zusammen, um eine eindeutige und genaue Kennzeichnung jeder Körperfarbe auszuführen. Mit dem Pomi bestimmt man zunächst den Farbton, der durch eine zweistellige Zahl von 00 bis 99 gemäß der Hundertteilung des Farbtonkreises (00 = hellstes Gelb, 25 Anfang des Rot, 50 Ublau, 75 Seegrün) bezeichnet wird. Der Gehalt an Weiß und an Schwarz wird durch zweistellige Dezimalbrüche von der Gestalt 0,38 usw. bezeichnet, die man auf 38 usw. abkürzt. So erhält man für jede Farbe eine „Kennzahl", die aus drei zweiziffrigen Zahlen besteht, die der Reihe nach den Farbton, den Weißgehalt und den Schwarzgehalt angeben. So bedeutet 31.50.14 eine Farbe mit dem Farbton 31 (bläuliches Rot), dem (großen) Weißgehalt 50 und dem (kleinen) Schwarzgehalt 14, also ein bläuliches, wenig getrübtes Rosa.

Nachdem dergestalt alle Farben bezeichnet sind, ist es leicht, sie allseitig stetig anzuordnen. Wir brauchen nur für jeden Farbton sein farbtongleiches Dreieck zu entwickeln, alle diese Dreiecke mit der grauen Seite um eine gemeinsame Achse zu ordnen und die vollfarbigen Ecken nach allen Seiten in den Raum streben zu lassen, um ein Gebilde zu erhalten, das die Gesamtheit aller Farben umfaßt. Es entsteht so ein Doppelkegel mit den Spitzen Weiß und Schwarz, in dessen Umfang die Vollfarben liegen. Die Kegelmäntel enthalten alle nur mit Weiß oder nur mit Schwarz gemischten Farben; oben die hellklaren, unten die dunkelklaren. Im Innern liegen die trüben Farben.

Dieser Doppelkegel ist die endgültige Form des „Farbkörpers", da für ihn, und nur für ihn das Gesetz besteht, daß alle Mischungen zweier ganz beliebiger Farben stets und nur auf ihrer Verbindungsgeraden liegen. Alle früheren Formen, wie Lamberts Pyramide, Runges Kugel, Chevreuls Halbkugel, Dopplers Viertelkugel usw. sind damit überholt und erledigt, da sie diese grundlegende Eigenschaft nicht haben. Mit der Schaffung der Kennzahlen und des Farbkörpers sind die neuen physikalischen Grundlagen der Farbenlehre vorläufig abgeschlossen. Wir wenden uns zu den psychologischen Fragen, welche maßgebend sind für ein neues Begriffsgebiet, das sich auf dieser Grundlage aufbaut, nämlich die Normung der Farben.

Die hier zu lösende Aufgabe ist, die unbestimmt große Anzahl der vorhandenen Farben durch eine endliche Anzahl von Vertretern oder Normen zu ersetzen. Solche sind eine unumgängliche Voraussetzung für jeden bewußten und geordneten Gebrauch der Farben.

Diese Normen müssen gewisse Bedingungen erfüllen, um brauchbar zu sein. Es ist hier nicht der Ort, diese zu entwickeln, obwohl auch hier wesentlich Neues geschaffen wurde. Es muß der Hinweis genügen, daß es im Falle der Farbnormen möglich war, die Forderung einer idealen Normung für alle wirklich festzulegenden Werte restlos zu erfüllen, so daß das System der Farbnormen, seinerseits sozusagen als Norm für alle anderen Normungen gelten kann.

Die Grundlage hierfür bildet das Weber-Fechnersche Gesetz, dessen Bedeutung für alle Normung hier zum ersten Male klargelegt wurde. Für die Reihe der grauen Farben war dessen Geltung bereits durch Fechner nachgewiesen worden. Seine Anwendung auf andere Reihen war durch die Unmöglichkeit der Farbmessung früher ausgeschlossen; nunmehr zeigte sich, daß es auch für die hell- und dunkelklaren Reihen gilt. Hierdurch konnte eine große anfängliche Schwierigkeit der Farbordnung überwunden werden.

Stellt man nämlich Farbreihen her, in denen die Bestandteile in der nächstliegenden Weise nach einer arithmetischen Reihe sich ändern, so weigert sich die Empfindung, sie als gleichstufig anzuerkennen. Eine Graureihe, die stufenweise 1,0, 0,9, 0,8, 0,7 ... bis 0,1 und 0,0 Weiß enthält, zeigt bis 0,7 fast keine Unterschiede, während die Stufen 0,3, 0,2, 0,1, 0,0 sehr große Sprünge bilden. Wohl aber entstehen für die Empfindung gleiche Stufen, wenn man den Weißgehalt nach einer geometrischen Reihe, etwa 1, $^1/_2$, $^1/_4$, $^1/_8$ ... abnehmen läßt. Dies war bekannt. Neu stellte sich heraus, daß auch die Mischungen von Vollfarbe mit Weiß und mit Schwarz dem Fechnerschen Gesetz folgen, wobei die Vollfarbe im ersten Falle die Rolle des Schwarz, im zweiten die des Weiß übernimmt. Dies erklärt u. a., warum die Sättigung durch Mischung mit Weiß so stark, und durch Mischung mit Schwarz fast gar nicht leidet.

Durch die Notwendigkeit, die Abstufungen nach geometrischen Reihen durchzuführen, um empfindungsmäßig gleichabständige Stufen zu erhalten, wird die Ordnung des „psychologischen" Farbkörpers eine etwas andere, als die des vorher beschriebenen „analytischen". Zwar die Grundgestalt des Doppelkegels bleibt dieselbe; der untere Kegelmantel würde aber theoretisch ins Unendliche rücken, wenn die Tatsache der Schwelle ihn nicht im Endlichen festhielte. Die Entwick-

lung dieser neuen Verhältnisse würde hier zu viel Zeit beanspruchen. Es muß daher die Mitteilung genügen, daß sich hierbei nirgend grundsätzliche Schwierigkeiten oder Widersprüche gezeigt haben, daß also auch diese Ordnung in sich geschlossen und konsequent ist.

Man hat zuweilen eingewendet, daß das Fechnersche Gesetz nicht mathematisch genau sei und mancherlei Abweichungeu gegen die Beobachtungen aufweise. Viele derartige Einwände sind ohne Rücksicht darauf erhoben worden, daß ja Fechner selbst die notwendige Verbesserung bereits durch Einführung des Begriffs der Schwelle teils vollzogen, teils angebahnt hat. Die Verhältnisse liegen hier ganz ähnlich, wie beim Gasgesetz. Auch hier weiß man, daß kein wirkliches Gas genau dem Gesetz folgt; dennoch fällt es keinem Physiker oder Chemiker ein, es als ungenau außer Gebrauch zu setzeu. So wird es auch eine Aufgabe späterer Forschung sein, in der Farbenlehre das Verhältnis zwischen dem idealen Grenzgesetz und den realen Farben experimentell aufzuklären.

Auf der Grundlage des psychologischen oder logarithmischen Farbkörpers baut sich nun das System der Farbnormen auf. Im stetigen Farbtonkreise sind empfindungsgemäß acht Hauptfarben: Gelb, Kreß, Rot, Veil, Ublau, Eisblau, Seegrün, Laubgrün vorhanden, nicht sechs, wie bisher fälschlich angenommen wurde. Da ihre Abstände für die Praxis zu groß sind, ist jede von ihnen in drei Abstufungen geteilt worden. Demgemäß unterscheiden wir erstes, zweites, drittes Gelb, Kreß usw., im ganzen 24 Farbtöne, die man bald auswendig lernt.

Die stetige Graureihe wird unter Anwendung des Zehnerprinzips in Stufen geteilt, deren etwa 20 innerhalb des technisch leicht erreichbaren Gebietes liegen; sie sind mit dem Buchstaben a (weiß), b, c, d usw. bezeichnet worden. Die Praxis ergab, daß sie zu eng ausfallen; man überschlägt daher jede zweite und hat die Reihe a, c, e, g, i, l, n, p, r, t, v, x, z, von denen die letzten Stufen kaum je vorkommen; meist kann man bei p abbrechen.

Hiermit sind bereits alle Voraussetzungen gegeben, deren es zur Normung aller Farben bedarf.

Mit Hilfe der Graureihe a, c, e . . . . kann man nämlich in jedem farbtongleichen Dreieck gleichabständig liegende Punkte bestimmen, die als Normen dienen. Führt man die Reihe bis p durch, so ergeben sich je 28 Farben. Da es 24 Farbtonnormen gibt, so ist die Gesamtzahl der Farbnormen $24 \times 28 = 672$, wozu noch die 8 unbunten Farben kommen, also insgesamt 680. Führt man die Reihen über p hinaus, so erhöht sich die Anzahl der Normen schnell, doch lassen sich mit rund 1200 Normen praktisch alle Aufgaben erledigen.

Ich muß mich mit diesen kurzen Andeutungen begnügen, da wir hier das Gebiet der praktischen Fragen betreten, die den Aufgaben dieser Versammlung ferner liegen. Ebenso darf ich nur mit wenigen Worten auf ein zunächst unerwartetes Nebenergebnis der Normung hinweisen, das sich praktisch sehr bald als eine überaus folgenreiche Hauptsache erwiesen hat. Gemäß dem ersten Hauptsatze der gesamten Schönheitslehre oder Ästhetik besteht ganz allgemein die Gleichung Gesetzlichkeit = Harmonie. Da nun die Ordnung der Farben in dem eben dargelegten System der Normen die gesetzlichste ist, die sich überhaupt finden läßt, so folgt, daß sich aus den Farbnormen unter Beobachtung einfachster Regeln Farbharmonien müssen erzeugen lassen. Die Erfahrung hat diesen Schluß in größtem Umfange bestätigt. Bereits arbeiten in den verschiedenen Industrien (Keramik, Textilindustrie, Tapetenfabrikation, Teppichweberei usw.) viele Großbetriebe in solchem Sinne und mit vollem Erfolge: ein Zeichen, daß die Vorurteile, welche alsbald diesem erheblichen Fortschritt entgegengehalten wurden, vor der Erfahrung in Nichts zerstieben. Es ist nicht möglich, auf die interessanten psychologischen Beziehungen einzugehen, welche sich bei der Durchforschung dieser ganz neuen Gebiete ergaben, denn die Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte hat die Psychologie noch nicht in den Kreis ihrer Arbeiten aufgenommen, obwohl sie ebenso wie die Physiologie eine Naturwissenschaft ist. Vielleicht können die eben gegebenen Andeutungen dazu beitragen, daß diese und andere Lücken bald ausgefüllt werden. Denn die Wissenschaft bleibt ewig jung und verliert nie ihre Fähigkeit, sich durch Zeugung neuer Gebilde zu vermehren.

Der Vortragende übernimmt den Vorsitz.



Herr Svante Arrhenius in Stockholm:

PHYSIKALISCH-CHEMISCHE GESETZMÄSSIGKEITEN BEI DEN KOSMISCH-CHEMISCHEN VORGÄNGEN.

Die Entwicklung der Himmelskörper ist, seitdem das Newtonsche Gesetz als festgestellt angesehen werden konnte, der Hauptgegenstand der astrophysikalischen Forschung gewesen. Diese Entwicklung muß eine Folge sein der stetigen Wärmeausstrahlung dieser Körper, wodurch sie enorme Energiemengen verlieren. In dieser Hinsicht ist natürlich unsere Sonne am besten gekannt. Mit einer Masse von etwa $2 \cdot 10^{33}$ g strahlt sie jährlich etwa $4 \cdot 10^{33}$ Grammkalorien aus. Die hell leuchtenden Sterne, die wir am Firmament sehen, sind im allgemeinen viel heller als die Sonne und strahlen demnach noch viel größere Energiemengen aus. Die Strahlung der Sonne hat in ziemlich konstanter Weise während mehr als einer Milliarde von Jahren angehalten. Die Zusammensetzung der Uran-Mineralien, die von Perioden stammen, in denen lebendige Wesen auf der Erde vorkamen, zeigt ein Alter derselben von bis zu 1,5 Milliarden Jahren an. Während dieser langen Zeit haben warme Zeiten und Eiszeiten gewechselt, so daß im großen und ganzen die Temperatur der Erdoberfläche sich nur wenig, höchstens um 20 Grad verändert hat. Daraus schließt man, daß die Strahlung der Sonne und folglich ihre effektive Temperatur während dieser langen Zeit annähernd — diese bis auf drei Proz. — unverändert geblieben ist. Es gibt wohl Geologen, wie z. B. den Amerikaner W. H. Hobbs, die noch heute bestreiten, daß die Existenzzeit von Organismen auf der Erde so lange gedauert habe. Es ist aber im Gegenteil wahrscheinlich, daß dieser Zeitraum viel länger ist. So z. B. findet Hönigschmid (vgl. unten), daß ein Mineral aus Belgisch-Kongo ein Alter von etwa 3 Milliarden Jahren besitzt, wonach eine feste Erdkruste von gleichem oder höherem Alter angenommen werden muß.

Man hat auf verschiedene Weise zu erklären versucht, wie die Sonne, und ebenfalls andere Sterne, einen solchen Energievorrat besitzen können, daß sie eine Strahlung von der genannten Größenordnung während mehr als einer Milliarde von Jahren haben aufrechterhalten können. Daß die gewöhnlichen chemischen Prozesse ganz unzureichend sind, erhellt daraus, daß eine Kohlenmasse von der Größe der Sonne durch Verbrennung die Wärmeabgabe der Sonne nur während etwa 4000 Jahren zu decken vermöchte.

Dieses Problem wurde erst aktuell, nachdem die moderne mechanische Wärmetheorie aufgestellt war. Einer seiner Urheber, Jul. Rob. Mayer, nahm an, daß so große Mengen von Meteoren in die Sonne hineinstürzen, wobei pro Gramm Meteormasse 45 Millionen Grammkalorien entwickelt werden, daß die entwickelte Wärme den Wärmeverlust der Sonne decken könnte. Dazu wäre eine Meteormasse von $9 \cdot 10^{25}$ Gramm pro Jahr erforderlich, wodurch die Sonnenmasse jährlich um ein Zwanzigmillionstel zunehmen würde. Demzufolge würde aber die Länge des Jahres um 2,8 Sekunden jährlich abnehmen, was man sehr bald bemerken würde. Da aber keine merkliche Veränderung der Länge des Jahres seit den ältesten Beobachtungen von Sonnenfinsternissen stattgefunden hat, muß die Ansicht Mayers aufgegeben werden.

Helmholtz nahm die Idee Mayers mit einer wichtigen Veränderung auf. Die Sonne, sowie andere Sterne, schrumpfen allmählich zusammen, mit anderen Worten ihre ganze Masse fällt gegen ihren Schwerpunkt, wodurch potentielle Energie in Wärme verwandelt wird. Er berechnete, daß die Sonne so wie jetzt während 30 Millionen Jahren würde strahlen können, indem sie sich von dem Zustand eines unerhört ausgedehnten Gasnebels bis zum Erlöschen entwickelte. Von diesen 30 Millionen Jahren sollten etwa 20 Millionen in die vergangene Zeit fallen, die übrigen 10 Millionnen würden für das künftige Sternenleben reserviert sein. Für die Zeitgenossen Helmholtz' schien diese Zeit vollkommen genügend, nach unseren jetzigen Kenntnissen ist sie wenigstens hundertmal zu kurz.

Kräftigere Energiequellen müssen deshalb gesucht werden. Es könnten ja in der Sonne Verbindungen vorhanden sein, die allmählich zerfielen unter mächtiger Wärmeentwicklung. Diese Ansicht schien eine kräftige Stütze durch die Entdeckung der beim radioaktiven Zerfall auftretenden großen Wärmemengen zu erhalten. Ein Gramm Radium gibt beispielsweise jährlich etwa 1200000 Grammkalorien. Mit anderen Worten: wenn ein/600000 der Sonnenmasse aus Radium bestände, würde dies für die Wärmeausgaben der Sonne ausreichen. Man fand es demnach natürlich, die Anwesenheit einer solchen Menge Radium in der Sonne anzunehmen und glaubte auch Radium da spektroskopisch nachgewiesen zu haben, was aber bei näherer Prüfung sich als sehr zweifelhaft erwies. Außerdem, falls nicht neues Radium sich bildet, so würde die Strahlung in etwa 1800 Jahren auf die Hälfte sinken, also in historischer Zeit schon auf weniger als ein Zehntel, was ja gar nicht mit der Erfahrung zu vereinbaren ist. Also müßte man eine entsprechende Uranmenge in der Sonne annehmen, welche die Radiummenge erneuerte. Ein Gramm Uran zusammen mit all seinen

Zerfallprodukten sendet im Jahr 0,635 Grammkalorien aus. Demnach würde die Sonne, wenn sie ausschließlich aus Uranium und seinen Zerfallprodukten bestände, nicht völlig ein Drittel der beobachteten Wärmemenge aussenden. Ebenso würde sie, falls nur Thorium und seine Abgeleiteten in der Sonne vorkämen, neunmal weniger Wärme ausstrahlen, als tatsächlich beobachtet ist — 2 Grammkalorien pro Grammasse und Jahr. Dies zeigt, wie ungenügend die Hypothese in Frage ist. Nun wird bisweilen gesagt, daß es in der Sonne vielleicht radioaktive Körper gibt von höherem Atomgewicht als Thorium und Uranium, und von denen diese vielleicht Abkömmlinge seien. Damit aber die Sonnenstrahlung sich einigermaßen konstant erhielte während ein paar Milliarden Jahren, müßte die Halbzerfallzeit dieser radioaktiven Körper von derselben Größenordnung sein wie diejenige von Thorium ($13 \cdot 10^9$ Jahre) oder Uran ($5 \cdot 10^9$ Jahre). Wenn dies aber zuträfe, so wäre es doch sehr sonderbar, daß wir keine Spuren von diesen in der Sonne so stark vertretenen Körpern auf der Erde gefunden haben, während Thor und Uran schon 1790 von Klaproth und 1828 von Berzelius aufgefunden wurden. Außerdem liegt der Verdacht nahe, daß diese hypothetischen Körper, ebensowenig wie ihre eventuellen Abkömmlinge Thor und Uran, genügende Wärme abgeben würden, falls auch sie mit ihren Abkömmlingen die ganze Sonnenmasse ausmachten.

Wir wollen demnach eine andere Möglichkeit untersuchen. Wie wir wissen, sind die allermeisten Körper auf der Sonne in ihre einfachen Atome zerfallen. Es möge jedoch hier hervorgehoben werden, daß in der Sonne und besonders in den Sonnenflecken, sowie in den roten Zwergsternen, verschiedene Verbindungen sich durch ihr Spektrum kenntlich machen. Fowler wies in den Sonnenflecken sowie in den roten Zwergsternen Titanoxyd, TiO_2, nach, Olmsted und Hale ebenfalls Hydride von Magnesium (MgH_2) und Kalzium (CaH_2). In dem ultravioletten Teil des Sonnenspektrums fand Fowler Linien von Ammoniak und von Wasser. Außerdem hat man im Spektrum der Sonne und der sogen. rubinroten Sterne Verbindungen von Kohlenstoff mit Wasserstoff oder mit Stickstoff angedeutet gesehen. Jedoch kann die Vereinigung von Atomen zu Molekeln keine nennenswerte Energiemenge abgeben, so daß die Bildung der genannten, übrigens nur spärlich vorkommenden, Verbindungen keineswegs in Betracht kommen kann, wenn es gilt die riesige Wärmestrahlung der Sonnne oder der Sterne verständlich zu machen.

Als aber die Körper in ihre Atome zerfallen sind, ist ihre Zersetzungsmöglichkeit damit nicht zu Ende. Die Atome können ihre Elektronen unter großer Energieaufspeicherung abspalten. Diese Frage wurde zuerst von Eggert untersucht, danach von Fowler und dem Indier Saha. In allerletzter Zeit haben E. A. Milne und noch mehr H. N. Russel die Berechnungen von Saha weitergeführt und verbessert. Russel prüfte auch die Theorie durch Vergleich des photosphärischen Spektrums mit dem Fleckenspektrum und fand dieselbe in den meisten Fällen gut bestätigt. So fand er die neutralen Atome der Alkalimetalle, der alkalischen Erdmetalle und des Magnesiums relativ stärker hervortretend in dem Fleckenspektrum, so wie die Theorie verlangt. Es gelang ihm auch die Anwesenheit von Rubidium in den Sonnenflecken nachzuweisen, was früher nicht gefunden war. Die Wärmemengen, welche bei der Wiedervereinigung der Elektronen mit dem positiven Rest der Atomen frei werden, sind nicht unbedeutend. Bei den letzten Elektronen erreicht sie für die Alkalimetalle in runder Zahl 10^5 Grammkalorien pro Grammatom, bei den alkalischen Erdmetallen etwa 130000, bei Magnesium 176000 Grammkalorien und bei den schweren Metallen Ziffern von über 200000, bei Helium sogar 480000 Grammkalorien. Das zweite Elektron gibt bei seiner Wiederaufnahme etwa doppelt so viel Wärme, für Helium ist die Zahl 1230000 Grammkalorien. Bei der Abdissoziierung der Elektronen, welche der K-Reihe der Röntgenstrahlen entsprechen, kann die Wärmemenge mehr als 2 Milliarden Grammkalorien pro Grammatom erreichen. Die Dissoziation der Atome in den Sternen wird meistens, z. B. von Eddington, als sehr weitgehend angenommen, so daß das mittlere Molekulargewicht früher gleich etwa 2,3, in späteren Arbeiten, z. B. in der höchst interessanten ganz neuerdings erschienenen Untersuchung von Seares, gleich 3,3 und 6,2 angenommen wurde. Eddington scheint jetzt der Zahl 4 geneigt zu sein. Auf alle Fälle ist eine sehr weitgehende Abspaltung der Elektronen in den Sternen, einschließlich der Sonne, höchst wahrscheinlich. Bei der Abkühlung des Sterns werden alle die abgespaltenen Elektronen wieder mit dem Kern vereinigt und die große Dissoziationswärme steht zur Verfügung bei der Strahlung. Es ist in diesem Fall nur eine approximative Überschlagsrechnung möglich. Sie führt zu dem Schluß, daß dieser Prozeß nicht für längere Zeit als etwa einer halben Milliarde von Jahren ausreichen würde, um die Energieverluste der Sonne zu decken. Also, wenn auch diese Wärmequelle sehr bedeutend ist, so daß man mit ihr jedenfalls in der Zukunft rechnen muß, so langt sie für die volle Deckung der Energieverluste durch Strahlung nicht aus, auch wenn die Überschlagsrechnung eine etwas zu niedrige Zahl ergeben hat.

Jetzt erübrigt noch eine letzte Möglichkeit; auch die positiven Kerne der Atome könnten in kleinere Teile zerfallen. Die herrlichen Untersuchungen von Rutherford und Aston legen diesen Gedanken sehr nahe. Nach Aston gilt die Proutsche Hypothese, wonach Wasserstoff das Urelement ist, aus dem alle anderen Elemente



aufgebaut sind. Wenn man das Atomgewicht des Sauerstoffs, wie schon Berzelius getan hat, als Vergleichs-Standard annimmt, und außerdem diesem den Wert 16 erteilt, so sind die Atomgewichte aller von Aston untersuchten Elemente innerhalb der recht geringen Versuchsfehler ganze Zahlen, mit Ausnahme des Wasserstoffs, welcher das Atomgewicht 1,008 besitzt. Rutherford zog schon die Aufmerksamkeit auf diesen Umstand und hob hervor, daß bei dem Aufbau von Elementen aus Wasserstoff eine große Wärmeentwicklung stattfinden muß. Nach der Einsteinschen Relativitätstheorie beträgt diese pro Grammatom Wasserstoff, d. h. 1,008 Gramm Wasserstoff, $0{,}008 \cdot 9 \cdot 10^{20}$ erg oder 174 Milliarden Grammkalorien. Wenn ein Himmelskörper aus lauter Wasserstoff bestände, und, wie die Sonne, jährlich 2 Grammkalorien pro Gramm reiner Masse verlöre, würde er damit während 87 Milliarden Jahren fortsetzen können, falls die ausgestrahlte Wärme kontinuierlich durch die Wärmeerzeugung zufolge der Kondensation von Wasserstoffatomen zu schwereren Atomen ersetzt werden würde. Wie Perrin zuerst (1919), und nach ihm andere Verfasser auf diesem Gebiet, wie Eddington (1920) und Nernst (1921), hervorgehoben haben, finden wir hier eine Wärmequelle, die genügen könnte, um die Wärmehaushaltung der Sonne und Sterne verständlich zu machen. Während der Existenzzeit von Organismen auf der Erde wären nur zwei Prozent dieser Wärmequelle verbraucht. Die noch bestehende Schwierigkeit dieser Annahme beruht darauf, daß wir noch keine Erfahrung besitzen, wie Wasserstoff zu anderer Materie verwandelt werden kann. Schon lange haben Forscher von Rang, wie Oliver Lodge, behauptet, daß die Materie als eine ungeheure Energiequelle betrachtet werden kann; diese Ansicht drang jedoch nicht durch solange es nicht gelang, Materie in Energie umzuwandeln. Die erste Andeutung davon ist von Rutherfords und Astons Untersuchungen gegeben. Da es Rutherford gelungen ist, durch Zufuhr von Energie schwerere Atome, wie solche von Stickstoff, in leichtere zu zersetzen, so wird es wahrscheinlich einen Naturprozeß geben, wodurch leichte Atome, wie Wasserstoff-Atome, zu schwereren zusammengeschlossen werden. Auf dem Wege von Wasserstoff zu schwereren Elementen bildet das Heliumatom eine wichtige Etappe. Ebenso bei dem spontanen Zerfall von radioaktiven Elementen in leichtere Elemente, was ja bekanntlich der Fall ist. Durch den Aufbau der Elemente kommt man zuletzt zu den schwersten bekannten, wie Thorium und Uran, die radioaktiv sind und spontan zerfallen. In dieser Weise erscheint es erklärlich, daß keine Elemente mit höherem Atomgewicht bekannt sind, was ja sonst schwer verständlich vorfällt.

Alle Beobachtungen über die chemische Zusammensetzung und die mutmaßliche Entwicklung der Himmelskörper deuten darauf hin, daß die großen unregelmäßigen Nebel die Urmaterie ausmachen, aus welcher die anderen Himmelskörper allmählich hervorgegangen sind. Diese Nebel zeigen Spektrallinien, die dem Wasserstoff (Atomgewicht 1), dem Helium (Atomgewicht 4) und dem sonst unbekannten Element Nebulium (Atomgewicht wahrscheinlich gleich 3 nach den Messungen von Fabry) angehören. Diese Atomgewichte sind die niedrigsten bekannten. Die Kondensation von Wasserstoff-Atomen zu schwereren Atomen ist da nicht weiter als zum Helium fortgeschritten. Die jüngsten Sterne, die Helium- oder Orion-Sterne, enthalten, außer Wasserstoff und vorwiegend Helium, auch Stickstoff (Atomgewicht 14), Sauerstoff (Atomgewicht 16), Magnesium (Atomgewicht 24,3, Mg ist eine Mischung von drei Isotopen mit den Atomgewichten 24, 25 und 26) und Silicium (Atomgewicht 28,3, Mischung der Isotope 28 und 29), also auch sehr leichte Elemente. Bei weiterer Entwicklung treten schwerere Elemente hervor wie Kalium, Titan und Eisen und noch später Verbindungen.

Schon auf dem Nebel-Stadium ist der Wasserstoff teilweise kondensiert, nämlich zu Helium und dem rätselhaften Nebulium, für das kein Platz im periodischen System übrig ist. Es kann nicht wohl ein Isotop sein von Wasserstoff und Helium, denn dann müßte sein Spektrum mit demjenigen von H bzw. He nahe übereinstimmen. Vielleicht werden seine charakteristischen Lichtwellen bei der Bildung oder Zersetzung dieses Elementes ermittelt. Es scheint sehr leicht bei höherer Temperatur zu zerfallen, nachdem es in den Sternen fehlt. Die Nebel besitzen, im Gegensatz zu den Sternen, eine äußerst niedrige Temperatur, da die geringe Schwerkraft in diesen äußerst verdünnten Gasgebilden sie sonst nicht zusammenhalten könnte — bekanntlich vermag der Mond, wo die Schwere ein Sechstel so groß ist wie auf der Erde, keine Gase von so niedrigem Molekulargewicht wie dasjenige des Heliums an sich bei einer Höchsttemperatur von etwa 420° absoluter Temperatur an sich zu fesseln. Wieviel weniger dann die dünnen Nebel, wo die Schwerkraft nur ein ganz niedriger Bruchteil von demjenigen auf dem Mond ist, wenn ihre Temperatur mehr als einige wenige Grad über dem absoluten Nullpunkt betrüge. Trotzdem gibt man diese Größe oft zu vielen tausenden Graden an wegen des Leuchtens dieser Himmelskörper. Das Licht derselben muß von elektrischen Entladungen herrühren, die hervorgerufen werden durch Einstürzen von zufolge des Strahlungsdruckes von Sternen hinausgestoßenen geladenen Partikelchen oder auch von α-, β- oder γ-Strahlen aus derselben Quelle. In dieser Weise erklärt Deslandres das Entstehen der leuchtenden Calcium-Linien in der Sonne als durch K-Strahlen von den heißeren inneren Teilen der Sonne hervorgerufen.

Da das Nebulium sehr leicht bei höherer Temperatur zerfällt, muß seine Bildung aus Wasser-



stoff mit sehr geringer Wärmentwicklung verbunden sein, d. h. der Gewichtsverlust muß dabei verschwindend sein. Das Gegenteil trifft bei der Bildung des Heliums zu, weshalb dies ein relativ stabiler Körper ist. Im allgemeinen kann man sagen, daß die Entstehung der Atome von höherem Atomgewicht — mit Ausnahme des Nebuliums — stark exotherm ist. Sie sind deshalb relativ beständig und ihre Entstehung aus Wasserstoff erfolgt bei Temperaturen vom absoluten Nullpunkt ab bis zu sehr hohen Temperaturen. Die Reaktionsgeschwindigkeit dabei wäre in den kalten Nebeln wohl sehr gering, wenn nicht die elektrischen Entladungen, die das Leuchten der Nebel bewirken, sie beschleunigte. Nach dem Nebulium verschwindet das Helium aus den Sternen. Es scheint das Hauptmaterial bei der Entstehung von schwereren Atomen auszumachen, denn, wie Rydberg schon hervorgehoben hat, die meisten Atomgewichte sind einfache Multipeln von 4. Danach kommen in Anzahl Atomgewichte von der Größe $4n + 3$, wie $Li = 7$ und $Fl = 19$ und $Na = 23$, die vermutlich aus n Atomen Helium und einem Atom Nebulium entstanden sind. Dieser Umstand spricht sehr für die Existenz eines Elementes vom Atomgewicht 3, also Nebulium, was aber relativ unbeständig und reaktionsfähig ist. Einige, relativ wenige, Elemente besitzen Atomgewichte, die unter den Formeln $4n + 1$ oder $4n + 2$ geschrieben werden können; Beispiele solcher Elemente sind $B = 9$ und $N = 14$, sowie die im Magnesium neben dem Hauptteil (Atomgewicht $= 24$) schwach vertretenen Isotopen mit den Atomgewichten 25 bzw. 26, und die im Lithium und Bor schwach vertretenen Isotopen mit den Atomgewichten 6 und 10, während ihre Hauptbestandteile die Formel $4n + 3$ besitzen, nämlich für Lithium 7 und für Bor 11.

Es ist wohlbekannt, daß Homer Lane aus den spezifischen Wärmen der Gase geschlossen hat, daß ein gasförmiger, nicht allzu verdichteter Himmelskörper durch Wärmestrahlung sich zusammenziehen muß unter so großer Wärmeentwicklung, daß seine Temperatur steigt. Die Sterne sollten danach, wenn sie sich zusammenziehen, erst durch zunehmende Temperatur gehen bis zu einem Maximum, wonach sie so verdichtet wären, daß sie sich nachher wie ein flüssiger Körper bei Wärmeausstrahlung abkühlten. Lockyer nahm auch frühzeitig eine solche Entwicklung der Sterne an, die meisten Astronomen folgten ihm aber nicht, sondern nahmen mit Campbell an, daß die Sterne sich durch Wärmeausstrahlung stetig abkühlen. Nach Homer Lanes Theorie sollte eine Erwärmung auftreten, sobald das Verhältnis k zwischen den spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und bei konstanter Temperatur größer wäre als $k = 4/3$, wie bei einatomigen Gasen ($k = 5/3$) und den meisten zweiatomigen Gasen wie H_2, N_2, O_2, CO, NO, HCl, HBr und HJ ($k = 1{,}41$). Dagegen haben die Haloide Cl_2, Br_2, J_2 und BrJ, trotzdem sie zweiatomig sind, bei nicht zu niedriger Temperatur einen k-Wert, der unter $4/3$ liegt, er ist ungefähr 1,31. Man nimmt an, daß dies auf einer Lockerung der Moleküle mit steigender Temperatur beruht. Für Himmelskörper, die aus diesen Gasen beständen, würde demnach die Temperatur der Campbellschen Ansicht bei der Ausstrahlung folgen. Ebenfalls besitzen alle Gase, wenn sie genügend stark verdichtet sind, einen k-Wert, der $4/3$ nicht erreicht. Bei hohen Temperaturen wie in den Sternen kommt die Dissoziation der Atome in Elektronen und Restatome hinzu, wodurch die spezifische Wärme stark ansteigt, womit es folgt, daß k bedeutend sinkt. Es ist leicht aus den von Saha gegebenen Daten zu berechnen, daß in diesem Fall k unter $4/3$ liegt. Also würde Homer Lanes Voraussetzung bei den Sternen (im Gegensatz zu den kalten Gasnebeln) nicht erfüllt sein, sondern die Sterne müßten sich bei ihrer Wärmeausstrahlung stets abkühlen.

Homer Lane nahm mit Helmholtz an, daß die Energiequelle, welche die Wärmeausstrahlung versorgt, nur auf ihrer Zusammenziehung unter Einwirkung der Schwere begründet ist. Dagegen hat Eddington eine andere Theorie entwickelt, wonach die Schwerkraft in den Sternen von dem Strahlungsdruck zum großen Teil balanciert wird und das in um so höherem Grad, je höher die Temperatur ist. Eddington kommt auf diesem Weg, wobei nichts über die Energiequelle ausgesagt wird — wie wir gesehen haben, wird diese wahrscheinlich durch chemische Prozesse gespeist —, zu demselben Schluß, daß die Sterne sich so entwickeln müssen, daß ihre Temperatur zuerst steigt, um nach dem Erreichen eines Temperaturmaximums, das um so höher liegt, je größer die Masse des Sterns ist, wieder zu sinken. Dies stimmt gut mit einer Auffassung, die von Hertzsprung begründet und von Russel kräftig gestützt worden ist, nachdem die Sterne in zwei Gruppen eingeteilt werden können, nämlich Riesensterne, deren Temperatur im Steigen begriffen ist, und Zwergsterne mit stetig sinkender Temperatur. Die Massen der zu den zwei Gruppen gehörigen Sterne sollten nicht so sehr verschieden sein, wie vielmehr ihre Volumen. In der letzten Zeit hat man mit Hilfe einer von Michelson angegebenen Methode die Dimensionen einiger Riesensterne ausgemessen. Ich gebe nach Pease die Daten für drei solcher Riesensterne, nämlich α Orionis (Betelgeuze), α Bootis (Arctur) und α Scorpii (Antares), da sie sehr lehrreich sind.

Die Größenklasse ist um so größer, je schwächer der Stern leuchtet, die Zunahme der Größenklasse um eine Einheit entspricht einer Abnahme der Lichtstärke im Verhältnis 2,5. Die absolute Größenklasse entspricht der Größenklasse des Sterns, wenn er sich in der Entfernung von 10 Parsek befinden würde, d. h. ihre Parallaxe eine Sekunde

	Betelgeutze	Arctur	Antares
Größenklasse, apparente .	+ 0,9	+ 0,2	+ 1,2
„ absolute . .	— 2,6	+ 0,1	— 4,2
Parallaxe in Bogensekunden	0,02	0,095	0,0085
Durchmesser in Bogensekunden	0,047	0,022	0,040
Durchmesser in Sonnendurchmessern	252	25	506
Flächenhelligkeit, verglichen mit der Sonne .	+ 4,6	+ 2,2	+ 4,5
Masse in Sonnenmassen . .	8	3	15
Dichte (Wasser = 1) . . .	$6{,}4 \cdot 10^{-7}$	$1{,}6 \cdot 10^{-4}$	$2{,}5 \cdot 10^{-7}$

wäre. Ebenso ist die Flächenhelligkeit nach derselben Methode wie die Größenklasse bestimmt, wobei die Flächenhelligkeit der Sonne gleich 0 gesetzt wird.

Man sieht, daß, wie Eddingtons Theorie fordert, die Masse dieser Riesensterne wohl größer aber nicht so sehr viel größer als diejenige der Sonne ist, dagegen ist ihr Durchmesser enorm viel größer und demnach ihre Dichte unerhört viel geringer als diejenige der Sonnenmaterie. Die absolute Helligkeit der Riesensterne ist viel größer als diejenige der Sonne, deren absolute Größenklasse als + 4,85 angenommen wird; der schwächste von ihnen, Arctur, ist fast 100 mal heller als die Sonne, ihre Flächenhelligkeiten sind dagegen viel niedriger als diejenige der Sonne; Arctur hat 7,6, Antares 63 und Betelgeütze 69 mal geringere Flächenhelligkeit als die Sonne. Dies kann nicht wohl auf eine niedrige Temperatur dieser Sterne zurückgeführt werden, sondern beruht ohne Zweifel darauf, daß die Riesensterne von enormen Staubmengen in ihren äußersten Schichten und ihrer Umgebung verdunkelt werden. Schon die Ausstrahlung der Sonne wird in hohem Maß durch Staubmassen beeinträchtigt. Die Sonnenscheibe, die, wenn sie nicht von Staub verdunkelt würde, überall gleich hell erscheinen sollte, hat am Rand eine Helligkeit, die nur 37 % der Helligkeit der Mitte erreicht. Außerhalb der Sonne liegt die Korona, deren Licht zum großen Teil von reflektiertem Sonnenlicht besteht, also durch feste oder flüssige Partikelchen verursacht wird. Der dichtere, mehr leuchtende Teil, dieses Gebildes, die sog. innere Korona, hat eine Höhe von 3 bis 4 Bogenminuten, also ein Viertel bis ein Fünftel des Sonnenhalbmessers (16 Bogenminuten), der 108 mal größer als der Erdhalbmesser ist. Nach den obigen Angaben über Betelgeuze ist die Schwerkraft in seinen äußersten Schichten 8200-mal geringer als auf der Sonne. Man kann sich leicht vorstellen, daß der Staub daselbst außerordentlich viel länger schwebt und demnach viel dichter ist als über der Sonne. Noch größer ist der Unterschied für Antares, davon rührt die rote Farbe dieser Himmelskörper her, während für Arctur, in dessen höheren Schichten die Schwere nur etwa 200 mal geringer als auf der Sonne ist, die Farbe nur etwas rötlicher als diejenige der Sonne ist.

Die Zwergsterne haben Durchmesser von der Größenordnung derjenigen der Sonne, sie sind von geringeren Staubmengen als die Riesen umgeben und besitzen deshalb eine mehr bläuliche Farbe als diese. Die Astronomen drücken dies so aus, daß sie sagen, daß die Riesensterne einen größeren Farbenindex besitzen als die Zwergsterne. Der Unterschied ist nicht gering. Lindblad fand z. B., daß im Mittel ein Riesenstern von der Klasse G 3 (nach der Bezeichnung der Harvard-Sternwarte) auf „Wellingtonplatten" denselben Farbenindex besitzt wie ein Zwergstern von der Farbenklasse K 0 (die Klasse des Arcturs), wogegen die Sonne ein wenig röter ist als von der Klasse G 3. Wenn man dagegen die Spektrallinien in Betracht zieht, mit deren Hilfe man Riesensterne von Zwergsternen unterscheidet, so findet man, daß die Strontiumlinie 4215 Å.-E. kräftiger ist bei den Riesen als bei den Zwergen, dagegen treten die Calciumlinien 4227 Å.-E. und 4455 Å.-E. kräftiger im Spektrum der Zwerge als in demjenigen der Riesen hervor. Nun ist die genannte Strontiumlinie kräftiger im Funkenspektrum als im Lichtbogenspektrum, dagegen sind die zwei Calciumlinien kräftiger im Lichtbogen als im Funkenspektrum. Der Lichtbogen ist nun sicher kühler als der elektrische Funken, danach muß man schließen, daß die Riesen von derselben Spektralklasse heißer sind als die Zwerge. Trotzdem sieht man die Riesen und Zwerge von derselben Spektralklasse meistens als gleich hell an.

Aus dem oben Angeführten geht es hervor, daß die Theorie von Lane keinen Unterschied zwischen Riesen und Zwergen macht. Dagegen folgt der Unterschied aus der Theorie von Eddington. Dieser Unterschied beruht jedoch zum großen Teil auf der Beschaffenheit des bei der Klassifizierung benutzten Materials. Man hat mit Vorliebe die Sterne mit großer Eigenbewegung, die im Mittel auch eine relativ große Parallaxe besitzen, d. h. uns naheliegen, sowie diejenigen mit sehr großer Lichtstärke bei den statistischen Untersuchungen benutzt. Charlier hat eine Statistik gemacht über die Sterne, deren Parallaxen größer als 0,2 Bogensekunden sind, also in weniger als 5 Parseks Entfernung von uns liegen. Sie sind nur 23 an Zahl, aber alle Zwergsterne. Unter diesen befindet sich der am hellsten strahlende Stern auf dem Firmament, Sirius, der jedoch eher als eine Mittelstellung zwischen den beiden Gruppen einnehmend, wie als ein Zwerg angesehen werden sollte. Wirkliche Zwergsterne darunter sind dagegen die hellstrahlenden Sterne Procyon, Altair und Alpha im Centauren, der fast genau so große Lichtstärke wie unsere Sonne besitzt, die ebenfalls zu den Sternen von kleiner Entfernung gehört. Danach kommen in recht großer Entfernung zwei Sterne, Tau im Walfisch und Epsilon im Eridanus, die

1,4 Größenklassen über der Sonne in absoluter Größe liegen, d. h. 3,6mal schwächer leuchten. So kommt Epsilon Indi, der 7,6mal schwächer als unser Zentralstern leuchtet. Die übrigen 15, d. h. über 60 %, sind mehr als 16 und im Mittel 320mal schwächer leuchtend als die Sonne. Wie hieraus ersichtlich, sind die Zwergsterne in enormer Mehrzahl vorhanden. Wenn man stark leuchtende Sterne untersucht, so sind sie fast alle — wenigstens wenn ihre Parallaxe unter 0,1 Bogensekunden liegt — Riesensterne. Die Sterne mit großer Eigenbewegung liegen uns im Mittel sehr nahe, sie sind Zwergsterne wie die überwiegende Mehrzahl. Dazu kommt noch, daß im allgemeinen die Sterne um so größere absolute Geschwindigkeit besitzen, je kleiner sie sind in bezug auf Masse, und die sehr kleinen Sterne sind alle Zwerge, was auch aus Eddingtons Theorie folgt.

In dieser Beziehung hat Seares eine interessante Zusammenstellung gegeben, in welcher die Massen und Geschwindigkeiten der Zwergsterne tabelliert sind. Für die weißen Sterne — Spektralgruppen B und A — sind alle Sterne in die Statistik aufgenommen, da der Unterschied zwischen Riesen und Zwerge für die A-Gruppe sehr gering ist; die B-Sterne (Helium-Sterne) sind alle als Riesen zu betrachten. Die Statistik folgt:

Sterngruppe	Mittlere absolute Größe	Mittlere Masse m	Mittlere Geschw.-Quadrat v^2	Mittleres mv^2
B 3	−0,6	8,9	219	1950
B 8,5	+0,4	6,5	251	1620
A 0	0,7	6,0	603	3630
A 2	1,0	5,0	742	3720
A 5	1,5	4,0	891	3550
F 0	2,4	2,5	1290	3240
F 5	3,3	1,55	2290	3550
G 0	4,4	0,98	4170	4070
G 5	5,2	0,76	6030	4570
K 0	5,9	0,68	6310	4270
K 5	7,1	0,62	5500	3390
Ma	9,8	0,59	6030	3550

Die Masse ist in der Sonnenmasse als Einheit ausgedrückt, die Geschwindigkeit in Kilometer per Sekunde. Wie aus der Tabelle ersichtlich, ist die mittlere Bewegungsenergie $^1/_2\, mv^2$ fast konstant. Ausnahme machen die B-Sterne, für welche mv^2 ungefähr halb so groß ist wie für die anderen Sterne.

Um bei den A-Sternen zwischen Riesen und Zwergen einen Unterschied zu machen, haben Adams und Joy die Schärfe der Spektrallinien benutzt. Die großen A-Sterne sind umgeben von einer sehr tiefen Gasschicht von sehr geringer Dichtigkeit, sie zeigen sehr scharfe Linien, die offenbar von der Absorption der von den mächtigen suspendierten Staubmassen ausgesandten und in der wenig dichten Außenschicht absorbierten Wellenlängen. Die kleinen Sterne zeigen dagegen mehr diffuse Linien, die eine äußere Gasschicht von geringerer Masse aber gsößerer Dichte andeuten.

Deslandres und Burson fanden bei Riesensternen der Farbenklassen G, K und M die Calciumlinien H und K umgekehrt, d. h. hell mit dunklen Rändern. Bisweilen fand sogar doppelte Umkehrung statt — bei Capella, Epsilon in den Zwillingen und Beta im Drachen — so daß die helle Mittellinie von einer mittleren dunklen Linie zweigeteilt war. Diese Umkehrungen deuten auf mächtige durchgestrahlte Gasschichten hin.

v. Zeipel untersuchte die Sterne im Sternhaufen Messier 37 und fand für die mittlere Masse der G-Riesen den Wert 5,98, der B- und A-Sterne 2,78, der F-Zwerge 1,87, wenn diejenige der G-Zwerge, die der Sonne ähnlich sind, als Einheit genommen wurde. Er zeigt darauf hin, daß dies gegen die Eddingtonsche Theorie streitet.

Als Schluß dieser Diskussion über die Riesen- und die Zwergsterne folgt, daß es nicht richtig ist, die Farbe (den Farbenindex) als ausschließlich charakteristisch für die effektive Strahlung und für die Temperatur der äußeren strahlenden Schichten eines Sternes anzusehen, wie es gewöhnlich geschieht. Diese Ansicht führt zur Annahme, daß Riesen und Zwerge von demselben Farbenindex physikalisch und chemisch ähnlich konstituiert sind. Dies ist nicht der Fall, die Riesen besitzen höhere Temperatur als die Zwerge und die großen Staubmassen verursachen bei den Riesen eine starke Auslöschung der Strahlung besonders im brechbareren Teil des Spektrums, wodurch die Temperatur niedriger erscheint als sie wirklich ist. Die Riesen sind nicht nur voluminöser als die Zwerge, sondern übertreffen sie auch in Masse in höherem Grade, als nach der Eddingtonschen Theorie folgt. Die scharfe Teilung der Sterne in Riesen und Zwerge ist teilweise von dem statistischen Material verursacht, wie auch Adams hervorgehoben hat. Charlier geht sogar so weit, daß er die sachliche Richtigkeit dieser Einteilung bestreitet, was jedoch wohl eine Übertreibung zur anderen Seite ist. Die Eddingtonsche Theorie bedeutet einen erheblichen Fortschritt, muß aber, wie ihr Urheber selbst sagt, einige Modifikationen erhalten, deren nähere Natur durch die jetzt schnell fortschreitende Forschung bestimmt wird. Die Materie der Riesensterne ist nach Eddingtons Berechnungen außerordentlich stark nach ihrer Mitte hin konzentriert. Seares gibt eine tabellarische Übersicht über die Verhältnisse, die in einem aus Eisengas bestehenden Sterne vorherrschen, in dem die äußersten 16 Elektronen von den Eisenatomen abgespalten sind. Hieraus geht hervor, daß das mittlere Molekulargewicht 3,3 ist. Die Masse des Sterns ist doppelt so groß als die Sonnenmasse. M bedeutet die absolute Größenklasse, ϱ die mittlere Dichte, T die Temperatur und P den Druck (in Atmosphären) im Mittelpunkt.



Spektralklasse des Sternes	M	ϱ	T	P
Ma	0,0	$8 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 3 \cdot 10^{6}$	$2 \cdot 10^{4}$
K 5	+ 0,7	$8 \cdot 10^{-5}$	2,7	$4 \cdot 10^{6}$
K o	1,1	$8 \cdot 10^{-4}$	5,9	$1 \cdot 10^{7}$
G 5	0,8	$2 \cdot 10^{-3}$	7,9	$3 \cdot 10^{7}$
G o	0,7	$6 \cdot 3 \cdot 10^{-3}$	11,6	$1 \cdot 6 \cdot 10^{8}$
F 5	2,0	$1 \cdot 10^{-1}$	29,5	$6 \cdot 3 \cdot 10^{9}$

Ich habe so viel Gewicht auf diese physikalischen Verhältnisse gelegt, weil sie für die chemischen Vorgänge im Stern von höchster Bedeutung sind.

Die Frage, wie die zerstreute Energie wieder gesammelt wird, ist noch schwerer zu beantworten, als diejenige, wo sie herrührt. Es möge nur auf die weit ausgedehnten Nebel hingewiesen werden, die den durch den Strahlungsdruck von den Sternen hinausgetriebenen Staub, ebenso wie die verschiedenen Strahlungen, die von den Sternen herausgehen, aufsammeln. Diese Gasnebel besitzen eine sehr niedrige Temperatur und damit folgende geringe spezifische Wärme — die spezifische Wärme des darin angehäuften Staubs kann gleich Null gesetzt werden — und folgen daher der Homer Laneschen Bedingung, d. h. bei Energieaufnahme dehnen sie sich aus und kühlen sich ab, so daß sie für weitere Aufspeicherung noch geeigneter werden. Durch diese Nebel wandern dichtere Himmelskörper, die zufolge der Schwere die Gase mit darin angehäuftem Staub zu sich ziehen, wobei auch die aufgespeicherten Energiemengen gesammelt werden, so daß diese Himmelskörper wieder eine neue Entwicklung unter Energieabgabe anfangen können.

Herr Prof. Dr. Victor Moritz Goldschmidt in Kristiania:

DER STOFFWECHSEL DER ERDE.

Die Aufbaustoffe des Erdballs, des Planeten, auf dem wir leben, sind, wie uns die Chemie gezeigt hat, die chemischen Elemente.

Es wird gewöhnlich angenommen, daß die Erde ursprünglich gasförmig gewesen sei, erst später flüssig und noch später fest.

Es wäre denkbar, daß die Erde ursprünglich eine homogene oder wenigstens angenähert homogene Mischung der chemischen Elemente resp. deren Verbindungen dargestellt hat.

Heute aber ist die Erde weit vom Zustande einer homogenen Stoffverteilung entfernt. Die Verteilung der Stoffe ist evident inhomogen, und die Stoffe, aus denen der Erdball besteht, sind auch keineswegs zu einem endgültigen Ruhezustand gelangt; vielmehr beobachten wir noch jetzt einen lebhaften Stoffwechsel. Die Vorgänge, die zu der Inhomogenität des Erdballs geführt haben und die zu Wanderungen der Stoffe noch jetzt Anlaß geben, möchte ich nämlich zu einem großen System des Stoffwechsels zusammenfassen.

Um den Stoffwechsel der Erde zunächst einmal in seinen Hauptzügen zu überblicken, wollen wir den ganzen Erdball als ein einziges physikochemisches Gebilde betrachten. Der jeweilige Zustand eines physikochemischen Systems ist gegeben durch die Eigenschaften seiner chemischen Bestandteile, seine Vorgeschichte und durch die äußeren Kräfte, die auf das System einwirken. Besitzt das physikochemische System eine bedeutende Masse, kommt hierzu noch die Gravitationswirkung, die das System selbst auf seine eigenen Bestandteile ausübt; ein Schwerefeld tritt in Erscheinung, das die Verteilung der Stoffe in allen Hauptzügen beherrscht, derart die schwersten Bestandteile vorzugsweise im Kern des Systems angereichert werden, die leichteren hingegen in der Hülle. Eine solche Sonderung muß sich schon in einem gasförmigen System bemerkbar machen, in geringerem Maße in einem einphasigen flüssigen Himmelskörper. Am stärksten tritt aber der Einfluß des Schwerefeldes auf die chemische Sonderung in Wirkung, sobald ein Himmelskörper bei zunehmender Abkühlung zu einem mehrphasigen System wird, seien diese Phasen nun sämtlich flüssig, oder wie heute beim Erdball teils gasförmig, teils flüssig, teils fest. So finden wir auch an unserm Planeten eine Sonderung in Schalen verschiedener Dichte, die nach dem spezifischen Gewichte angeordnet sind. Die Resultate der Astronomen, Geodäten, Seismologen und Petrographen führen mich zu einer Annahme vom Schalenbau der Erde, wie sie auf Fig. 1 schematisch dargestellt ist.

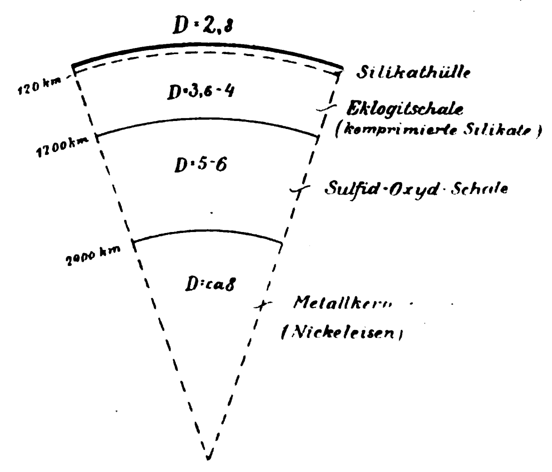


Fig. 1. Schematischer Durchschnitt durch die Erde.

Von außen nach innen folgen einander zunächst die Atmosphäre, die Hydrosphäre und die Silikathülle. Unter der äußeren Silikathülle mit der Dichte 2,8 folgt zunächst eine innere Silikatschale, der man ein höheres spezifisches Ge-

wicht zuschreiben muß. Es ist dies eine Schale, in welcher hauptsächlich sehr dichte Verbindungen der gewöhnlichen gesteinsbildenden Elemente vorkommen, Krystallarten, die nur unter hohen Drucken stabil sind. Diese Schale möchte ich als Eklogitschale bezeichnen, da Gesteine vom Typus des Eklogits für sie besonders charakteristisch sind. Seismologische Resultate führen uns zu der Annahme, daß diese Schale bis zu etwa 1200 km Tiefe hinabreicht, ihre Dichte können wir zu etwa 3,6—4 veranschlagen. Unter dieser Schale folgt eine weitere, die, wie ich aus petrographischen Gründen annehme, vorzugsweise aus Sulfiden und Oxyden besteht, und zwar besonders aus Sulfiden des Eisens, sowie daneben oxydischen Verbindungen des Eisens, Chroms und Titans, entsprechend den Troilit-Chromit-Knollen der Meteoriten. Die Dichte dieser Schale dürfte 5—6 betragen. Möglicherweise besitzt diese Schale selbst noch eine weitere Unterteilung in einen oberen, vorwiegend oxydischen, und einen unteren, vorwiegend sulfidischen Anteil. Unter dieser Sulfid-Oxyd-Schale, wie ich sie nennen möchte, in einer Tiefe von etwa 2900 km, treffen wir eine weitere, seismologisch festgestellte Grenze gegen den eigentlichen Kern der Erde, der höchstwahrscheinlich aus Nickeleisen mit der Dichte ca. 8 bestehen dürfte.

So ist, nach dieser Vorstellungsweise, der Erdball aus stofflich sehr verschiedenen Schalen aufgebaut, die durch das eigene Schwerefeld entsprechend der Dichte angeordnet wurden. Eine solche konzentrische Sonderung ist eben an das Vorhandensein eines starken Schwerefeldes gebunden. Wir kennen auch physikochemische Systeme stofflich verwandter Art, bei denen eine solche Sonderung nicht oder nur in geringerem Maße stattgefunden hat. Denken wir uns einen Himmelskörper, der so klein ist, daß sein Schwerefeld nicht die Reibung an den Phasengrenzen überwinden konnte, so würde eine räumliche Abtrennung flüssigen Nickeleisens von flüssigen oder festen Silikatphasen nicht oder nur sehr unvollkommen stattgefunden haben, und Produkte solcher kleiner Himmelskörper finden wir nach meiner Auffassung offenbar in gewissen Meteoriten, den sogenannten Pallasiten. Die Pallasite zeigen runde Silikattropfen inmitten einer erst nach dem Silikat erstarrten Nickeleisenlegierung, sie sind in einem nur schwachen eigenen Schwerefeld erstarrt, das keine reinliche Sonderung nach der Dichte bewirken konnte, trotz des großen Dichteunterschiedes zwischen Silikat und Nickeleisen. Auf einem solchen Himmelskörper würde man im Hochofen nicht das Eisen von der Schlacke trennen können.

Das Schwerefeld, das derart die Hauptzüge des Erdbaues beherrscht, ist nun auch bei der weiteren stofflichen Sonderung der Erde wirksam, es bedingt nicht nur die bereits vollzogenen Stoffsonderungen, sondern auch solche Vorgänge des Stoffwechsels, die noch heute im Gange sind.

Wir wollen im folgenden vorzugsweise die äußeren Teile unserer Erde betrachten, vor allem die Silikathülle. Wir können diese hierzu als ein gesondertes physikochemisches System auffassen. Um dieses System näher zu erörtern, müssen wir dessen chemische Zusammensetzung kennen. Den durchschnittlichen Stoffbestand der Silikathülle können wir aus den Analysen seiner Bestandteile ermitteln; diese Bestandteile sind die Gesteine. Und zu einer Durchschnittsberechnung des stofflichen Bestandes wählen wir solche Gesteine, die nicht schon durch Wechselwirkungen mit Atmosphäre und Hydrosphäre stofflich beeinflußt sind, nämlich die unverwitterten Eruptivgesteine, wie beispielsweise Granit, Syenit, Gabbro, Olivingesteine. Die Durchschnittszusammensetzung der festen Erdrinde, berechnet von H. S. Washington aus den Analysen der Eruptivgesteine, zeigt folgende Zahlen[1]):

Durchschnittliche Zusammensetzung der Silikathülle (Eruptivgesteine).

A. Hauptbestandteile:

SiO_2	59,09 %
Al_2O_3	15,35 %
$Fe_2O_3 + FeO$	6,88 %
MgO	3,49 %
CaO	5,08 %
Na_2O	3,84 %
K_2O	3,13 %
H_2O	1,14 %
TiO_2	1,05 %
P_2O_5	0,30 %
	99,35 %

B. Nebenbestandteile:

0,01—0,1 % Mn, F, Cl, S, Ba, Cr, Zr, C, V, Ni, Sr.
0,001—0,01 % Li, Cu, Ce, Co, B, Be.
0,0001—0,001 % Th, U, Zn, Pb, As.
0,000 01—0,0001 % Cd, Sn, Hg, Sb, Mo.
0,000 001—0,000 01 % Ag, Bi.
0,000 0001—0,000 001 % Au.
0,000 000 0001—0,000 000 001 % Ra.

Diese Zahlen geben uns ein Maß für die Verbreitung der einzelnen Elemente in der uns zugänglichen Erdrinde. Besonders bemerkenswert ist die Seltenheit der meisten „Kulturmetalle" verglichen mit der Häufigkeit mancher Stoffe, die gemeinhin für selten und unwichtig gehalten werden. Die wirkliche durchschnittliche Menge eines Elements ist nämlich kein Maß für die „technische Zugänglichkeit" desselben. Die technische Zugänglichkeit eines Metalls, die Menge,

[1]) Für eine große Anzahl seltener Elemente können noch keine zahlenmäßigen Angaben gebracht werden.

welche mit unsern Hilfsmitteln billig gewonnen werden kann, ist hingegen in erster Linie abhängig von der Fähigkeit des Metalls, bei den natürlichen Stoffwechselvorgängen angereichert zu werden, sich in „Erzlagerstätten" anzusammeln, aus denen es sich technisch gewinnen läßt.

Die natürlichen Stoffwanderungen sind deshalb nicht nur von wissenschaftlichem Interesse, sondern auch von der größten praktischen Bedeutung, denn sie liefern diejenigen Anreicherungen wertvoller Stoffe, welche die Grundlage unserer materiellen Kultur bilden.

Betrachten wir die zahlenmäßigen Daten über die Durchschnittszusammensetzung der Silikathülle, so ist es, wie oben erwähnt, besonders auffallend, daß die meisten der halbedeln Metalle und alle Edelmetalle so ungemein selten sind; dies ist offenbar begründet in dem Umstande, daß bei der Sonderung des Erdballs in Metallkern, Sulfid-Oxydschale und Silikathülle gerade diese wertvollen Metalle größtenteils nicht in die Silikatschmelze eintraten.

Wir müssen uns den noch flüssigen Erdball in einem bestimmten Stadium der Abkühlung als ein Dreiphasensystem vorstellen, indem er (abgesehen von der Gashülle) aus drei gegenseitig nur sehr unvollständig mischbaren Schmelzflüssen bestand, nämlich Silikatschmelze, Sulfidschmelze und Metallschmelze. Diese drei Teile des Erdballs entsprechen beim metallurgischen Schmelzprozeß der Trennung in „Schlacke", „Stein" und „Eisensau". Aus der metallurgischen Praxis wissen wir, daß die Verteilungsquotienten der halbedeln und edeln Metalle in einem derartigen Dreiphasensystem derartig sind, daß nur ein minimaler Bruchteil in die Silikatschmelze, die Schlacke, eintritt. Derartig ist uns die relative Seltenheit der meisten Kulturmetalle verständlich, als Resultat einer großartigen metallurgischen Schmelzoperation, auf deren Schlackenprodukt wir leben. Schon H. S. Washington hat auf den Gegensatz zwischen „metallogenetischen" und „petrogenetischen" Elementen hingewiesen und diesen Unterschied mit einer Zweiteilung der Erde in Silikathülle und Metallkern in Verbindung gebracht. Die Ursache dieses Gegensatzes liegt nach meiner Auffassung in den Verteilungsquotienten der Elemente zwischen den drei Flüssigkeiten in unserm Dreiphasensystem. Wenn wir diese Verteilungsquotienten zahlenmäßig kennen und auch ihre Beeinflussung durch Druck abschätzen können, so können wir aus den durchschnittlichen Metallgehalten der Silikathülle die Metallgehalte der Sulfid-Oxyd-Schale und des Metallkerns berechnen. Eine solche Berechnung, gestützt auf metallurgische Daten, ergibt, daß die Hauptmengen von Nickel, Kupfer, Silber, Gold und Platinmetallen in den tieferen Teilen des Erdballs, in „Stein" und „Eisensau", angereichert sein müssen. Hierzu kommt noch, daß die heutigen Gehalte der Silikathülle an solchen Metallen geringer sind, als unmittelbar nach der ursprünglichen Entmischung der Dreiphasenschmelze, da inzwischen ganz bedeutende Mengen von Schwermetallen aus der Silikathülle durch sekundäre Abscheidung und Auskrystallisation abgesunken sein müssen.

Das Platin muß ganz überwiegend im Eisenkern angesammelt sein. Hiermit stimmt es überein, daß im metallischen Eisen der Meteoriten weit mehr Platin vorkommt, als in irgendeinem Silikatgestein der irdischen Silikathülle. Das Nickel des Erdballs dürfte zum ganz überwiegenden Teile im Eisenkern angesammelt sein; wahrscheinlich enthält dieser 6 bis 10% Nickel, entsprechend dem gewöhnlichen Nickelgehalte des Meteoreisens. In der Sulfid-Oxyd-Schale sind sicher ebenfalls eine Reihe von Schwermetallen angesammelt, beispielsweise Kupfer, Silber und Gold. Es wäre von großem Interesse, diese Schlußfolgerungen durch genaue Analysen des Schwefeleisens (Troilit) der Meteorite in bezug auf diese Metalle zu prüfen. Von besonderer Wichtigkeit in astrophysikalischer Beziehung wäre es, die Quantität dieser Metalle in der Troilitphase der Meteoreisen und der Troilitphase der Silikatmeteoriten zu vergleichen, da sich hierbei Hinweise ergeben können, die entweder auf einen gemeinsamen oder aber einen verschiedenen Ursprung dieser beiden Meteoritenklassen schließen lassen.

Auch innerhalb der Silikathülle spielen sich eine Reihe physikochemischer Prozesse ab, die zu Wanderungen der Stoffe Anlaß geben. Diese Stoffwanderungen innerhalb der Silikathülle wollen wir nun näher betrachten. Es handelt sich hierbei teils um Stoffwanderungen rein mechanischer Art[1]), wie etwa Gesteinsverschiebungen unter dem Einfluß gebirgsbildender Kräfte, teils um physikochemische Stoffwanderungen. Die rein mechanischen Stoffwanderungen gehören zum Arbeitsgebiete der Geologie und sollen an dieser Stelle nicht weiter behandelt werden.

Die physikochemischen Wanderungen und Umsetzungen der Stoffe in und an der uns zugänglichen Erdkruste sind sehr verschiedener Natur.

Es handelt sich hierbei vorzugsweise um folgende Gruppen von Vorgängen:

Erstens um fraktionierte Krystallisation und Phasenentmischung aus flüssigen Massen, speziell Silikatschmelzflüssen.

Zweitens handelt es sich um Einwirkungen der Hydrosphäre und Atmosphäre auf die Lithosphäre, vor allem hierbei die Vorgänge der Verwitterung und der Sedimentation.

---

[1]) Auch bei den „mechanischen" Stoffwanderungen ist der Einfluß des Schwerefeldes oft sehr deutlich erkennbar; man denke etwa an den „Salzauftrieb", welcher die spezifisch leichteren Salzgesteine unter Überwindung oft großer Reibungswiderstände durch spezifisch schwerere Deckschichten nach oben hindurchbrechen läßt.

Drittens um Wanderung und Umsetzung von Lösungen oder Gasen in festen Gesteinsmassen.

Die physikochemischen Gesetze der Krystallisation von Silikatmagmen sind seit langem Gegenstand einer Reihe von wichtigen Untersuchungen zahlreicher Forscher.

Schon frühzeitig war man aufmerksam auf die Bedeutung physikochemischer Betrachtungsweisen für das Verständnis der Magmenkrystallisation. Es lag nahe, die Silikatmagmen als Schmelzlösungen zu betrachten, und dieselben Gesetze hierauf anzuwenden, die für die Krystallisation von Salzlösungen und Metallegierungen maßgebend sind. Ich kann hier an die Pionierarbeiten von Lagorio, Morozewicz, Vogt erinnern, welche erstmalig die physikochemischen Gesichtspunkte auf die Mineralbildung und die Ausscheidungsreihenfolge aus natürlichen Silikatschmelzflüssen angewandt haben. Es war damals besonders naheliegend, die Metallegierungen und deren Krystallisationsgesetze als Vorbilder zu wählen, als dem damals bestbekannten und am nächsten analogen Fall der Gleichgewichte in heterogenen Systemen festflüssig.

Die Ausscheidungsdiagramme der meisten damals bekannten Metall-Systeme zeigten nun einen relativ einfachen Bau, in der Regel mit eutektischen Schmelzkurven zwischen den reinen Komponenten, respektive zwischen deren Verbindungen. Es ist daher begreiflich, daß man in den Silikatschmelzflüssen nach ähnlichen Verhältnissen suchte. Es erschienen eine Reihe von Untersuchungen, die aus den petrographisch erkundeten Eigenschaften der natürlichen Silikatschmelzflüsse Schlüsse auf die Lage der Eutektpunkte zwischen den einzelnen Mineralkomponenten zogen. Man versuchte, die Krystallisationsfolge der natürlichen Silikatmagmen zu den vermuteten Eutektpunkten der Komponenten in Beziehung zu bringen.

Durch synthetische Untersuchungen an wohldefinierten Schmelzen bei genau gemessenen Temperaturen kam man indessen bedeutend weiter als auf dem erstgenannten Wege. Es ist vor allem das Verdienst des geophysikalischen Laboratoriums des Carnegie-Instituts, hier den rechten Weg gewiesen zu haben. Eine Reihe höchst wichtiger synthetischer Untersuchungen über Gleichgewichte in Silikatschmelzflüssen nahm ihren Ausgang von diesem Institute und von Forschern, welche dessen Methoden aufgenommen haben.

Diese Untersuchungen lieferten ein äußerst wichtiges Tatsachenmaterial, das grundlegend für unsere Kenntnis des Krystallisationsverlaufes von Silikatschmelzen ist. Als Frucht dieser Untersuchungen ist hervorzuheben, daß es gelang, Präzisionsmessungen über die Gleichgewichtszustände von Silikatschmelzen durchzuführen, und diese Präzisionsmessungen ergaben, daß der einfachste Fall der eutektischen Erstarrungskurven bei den gesteinsbildenden Silikaten keineswegs der häufigste oder wichtigste ist. Es zeigte sich, daß mehrere der wichtigsten gesteinsbildenden Silikate inkongruent schmelzen, wie z. B. der Kalifeldspat und der rhombische Pyroxen, das Magnesiummetasilikat.

Es scheint, daß überhaupt eine Tendenz der kieselsäurereichsten Silikate vorliegt, bei hohen Temperaturen in eine kieselsäurereiche Schmelze und kieselsäurearme Bodenkörper zu zerfallen. Ein ausgezeichnetes Beispiel hierfür ist das Verhalten des Orthoklases, der bei 1170° inkongruent zerfällt, unter Bildung von Leucit und einer kieselsäurereichen Schmelze; man vergleiche das Schmelzdiagramm, Fig. 2.

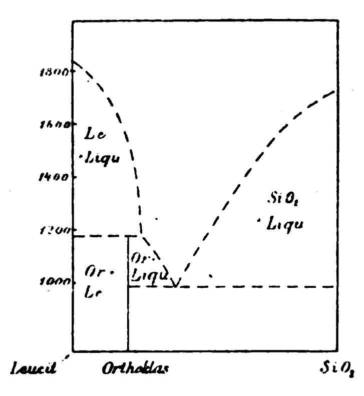


Fig. 2. Schmelzdiagramm Leucit-Kieselsäure nach Bowen und Morey.

Ferner zeigte sich, daß die Krystallisationsbahnen der allermeisten Silikate ein Gepräge zeigen, das für weitgehende Mischkrystallbildung charakteristisch ist.

Der allgemeine Schluß, den man aus diesen beiden Umständen für den Krystallisationsverlauf der Silikatmagmen ziehen kann, und der in voller Ausdehnung von einem der erfolgreichsten Experimentalforscher auf diesem Gebiete, N. L. Bowen, auch gezogen worden ist, besteht darin, daß der Krystallisationsverlauf natürlicher und künstlicher Silikatmagmen in sehr weitgehendem Maße von Reaktionen zwischen den älteren Bodenkörpern und den Restmagmen abhängt. Während bei einem rein eutektischen Krystallisationsverlauf das Schicksal der Schmelze und der späteren Ausscheidungen unabhängig wäre von der Gegenwart der Bodenkörper, ist der tatsächliche Krystallisationsverlauf durch Reaktionen zwischen Bodenkörpern und Restschmelze gekennzeichnet, und daher in weitestem Maße abhängig davon, ob die Erstausscheidungen im Magma suspendiert bleiben oder durch irgendwelche äußere Kraft entfernt werden.

Dadurch wird eine große Mannigfaltigkeit der Krystallisationsbahnen und Krystallisationsprodukte ermöglicht, die in bester Übereinstimmung mit



den Erfahrungen der beschreibenden Petrographie steht, was mit der früheren Vorstellung einfach eutektischer Krystallisationsbahnen nicht der Fall war.

Bowen zeigte, daß eine fraktionierte Krystallisation der gewöhnlichsten Silikatmagmen zu einer großen Mannigfaltigkeit von Differentiationsprodukten führt, insbesonders wenn Krystalle und Restschmelze während der Krystallisation voneinander ganz oder teilweise getrennt werden. Und als wichtigste trennende Kraft erkannte Bowen das Schwerefeld. Durch die Einwirkung der Schwere sinken diejenigen Krystallarten zu Boden, welche schwerer sind als die Schmelze, während leichtere aufsteigen. Seine Schlußfolgerungen werden weitgehend durch die Beobachtungen an natürlichen Gesteinen gestützt.

Wir haben hier eine Quelle der Stoffsonderung in der Silikathülle, deren Bedeutung sehr groß ist. Jede genügend langsame Krystallisation eines Silikatschmelzflusses wirkt in Richtung einer weitergehenden Sonderung der Komponenten entsprechend ihrer Dichte. Vor allem werden aus den Silikatmassen die schweren Anteile der Erstkrystallisationen absinken, wie etwa Magnetit, Chromeisen, Olivin, Pyroxenminerale. Diese Bestandteile werden sich vorzugsweise am Boden der Krystallisationsräume ansammeln, und dann nur in relativ seltenen Fällen bis zur Erdoberfläche gebracht werden können. Leichte Bestandteile, insbesondere die in Magmen gelösten Gase, welche bei der Krystallisation teilweise in Freiheit gesetzt werden, besitzen hingegen einen Auftrieb, der sie vorzugsweise gegen die Erdoberfläche hin bewegt.

Wir wissen jetzt, daß die Hauptursache der Magmensonderung in fraktionierter Krystallisation der Schmelzen zu suchen ist. Außer durch das Schwerefeld kann Trennung von Erstkrystallisationen und Magmenrest durch mechanische Ausquetschung erfolgen, sowie durch Bildung einer selbständigen Gasphase. Bildung mehrerer ineinander nicht völlig löslicher flüssiger Phasen ist ein seltener Fall, der vorzugsweise auf die Aussonderung selbständiger Sulfidschmelzflüsse beschränkt ist. Während Silikatmagmen bei sehr hohen Temperaturen anscheinend eine gewisse Löslichkeit für Sulfide besitzen, entmischt sich eine sulfidhaltige Silikatschmelze schon bei Temperaturen über den Erstarrungsgebieten der gewöhnlichen Sulfide, und flüssiges Sulfid, besonders des Eisens, wird in Form von flüssigen Tropfen ausgeschieden. Diese Sulfidschmelzen sinken in der Regel zu Boden und sammeln sich zu selbständigen Sulfidlagerstätten. Entsprechend dem Verteilungsquotienten der betreffenden Metalle entzieht dies Sulfidmagma dem Silikatschmelzflusse mehr oder weniger weitgehend den Gehalt an Nickel, Kupfer und Edelmetallen. Solche sulfidische Sonderschmelzen, die sich am Boden der Silikatgesteine in bedeutenden Massen ansammeln können, bilden daher wichtige Erzlagerstätten.

Im allgemeinen kann die fraktionierte Krystallisation eines basaltischen Magmas durch das auf Figur 3 dargestellte Schema veranschaulicht werden:

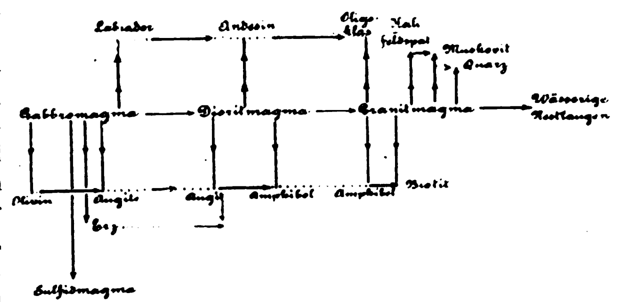


Fig. 3. Schema der fraktionierten Kristallisation eines basaltisch-gabbroiden Magmas.

Geschieht die Krystallisation unter sehr hohem Drucke, etwa nahe der unteren Grenze der äußeren Silikathülle, so entstehn vielfach andere Minerale als bei Krystallisation unter niederem Drucke, nämlich vor allem Krystallarten, welche eine besonders große Dichte besitzen, entsprechend der Regel von Van't Hoff und Le Chatelier. Solche Minerale sind vor allem die magnesiumreichen Granatminerale der Pyropreihe, welche an Stelle der Mineralkombination Olivin-Anorthit treten, und Pyroxene der Jadeit-Chloromelanitreihe, welche an Stelle der Mineralkombination Augit-Plagioklas gebildet werden. Hierdurch wird die Dichte des Krystallisationsproduktes sehr wesentlich vergrößert; wir gelangen zu Krystallisationsprodukten, welche bis zu 20% an Volum sparen gegenüber den bei niedrigem Druck beständigen Krystallarten. Es sind dies die Eklogite und deren Verwandte. Die moderne Deutung der Eklogite verdanken wir den ausgezeichneten Untersuchungen des Finnländers P. Eskola. Im Stabilitätsgebiete der Eklogite sind die Krystallisationsbahnen der Magmen selbstverständlich ganz andere, als unter niedrigem Druck, entsprechend dem Unterschiede der Bodenkörper. Solche Eklogitgesteine gelangen nur ausnahmsweise bis an die Erdoberfläche, da sie bei Druckverminderung instabil werden und sich unter Schmelzung oder durch direkte trockene Umwandlung in die gewöhnlichen leichten Silikate umwandeln. Sie bleiben jedoch erhalten, wenn sie sehr schnell bis zur Erdoberfläche geführt werden, so daß ihre Umwandlungstendenz durch rasche Abkühlung gelähmt wird.

Eine solche Transportmöglichkeit bietet sich bei vulkanischen Explosionen, die Material aus großen Tiefen sehr schnell in die Höhe fördern können, und so finden wir beispielsweise Eklogitbruchstücke als Einschlüsse in den Explosionskanälen, welche der südafrikanische Kimberlit durch die Silikathülle gesprengt hat. Und als Begleiter der Eklogitbruchstücke finden wir ein Mineral, das ebenfalls für Krystallisation unter sehr hohen Drucken charakteristisch ist, nämlich den Diamant

Das Vorkommen des Diamanten gibt uns eine Möglichkeit, einen zahlenmäßigen Begriff über die Tiefe zu gewinnen, aus welcher dieses Explosionsmaterial stammt.

Aus den thermochemischen Daten der verschiedenen Kohlenstoffmodifikationen hat E. Baur das Zustandsdiagramm des Kohlenstoffs zu berechnen versucht und gelangt zu einem Bildungsdruck des Diamanten von mindestens 30000 Atmosphären, entsprechend einer Tiefe von etwa 100 km, also eine Tiefe, die ungefähr mit meiner Annahme über die Grenze der Eklogitschale übereinstimmt.

Auch auf anderem Wege, als dem von Baur eingeschlagenen, kann man sich eine Vorstellung über die Bildungstiefe des Diamanten machen. Der Diamant im Kimberlit ist als eine der ersten Ausscheidungen aus einem olivinreichen Silikatschmelzfluß entstanden; das heißt bei einer Temperatur, die wir unter Berücksichtigung des Eisenoxydulgehalts im Olivin zu mindestens etwa 1800° C schätzen können. Neben dem Diamanten finden sich Sauerstoffverbindungen des Eisens, insbesonders eisenhaltige Spinellminerale und Eisenoxydulsilikate. Wenn wir bei gewöhnlichem Drucke Eisensauerstoffverbindungen neben freiem Kohlenstoff erhitzen, so bildet sich freies Eisen und Sauerstoffverbindungen des Kohlenstoffs. Hierauf beruht ja unsere ganze technische Eisendarstellung.

Im System Kohlenstoff-Eisenoxydul gehört zu jeder Temperatur ein bestimmter Gleichgewichtsdruck des durch die Umsetzung gebildeten Kohlenoxyds, und wir können die Verbrennung des Kohlenstoffs bei hohen Temperaturen nur hindern, wenn wir das System unter einem äußeren Druck halten, welcher den Gleichgewichtsdruck des Kohlenoxyds übertrifft. Dieser Gleichgewichtsdruck läßt sich aus der Umsetzungswärme[1]) und aus der chemischen Konstante des Kohlenoxyds nach der bekannten Näherungsformel von Nernst annähernd berechnen. Bei einer Temperatur von 1800° C beträgt dieser Druck etwa 17000 Atmosphären, entsprechend einem Belastungsdruck von etwa 60 km Gesteinssäule.

Das heißt, der Diamant in den Explosionsröhren der Kimberlite muß in einer Tiefe von mindestens 60 km entstanden sein[2]). Da der Diamant und der Eklogit etwa gleichzeitige Bildungen sind, die nebeneinander entstanden sind, müssen auch die begleitenden Eklogite aus mindestens 60 km Tiefe stammen. Ich halte es nach den geologischen Verhältnissen für höchstwahrscheinlich, daß die diamantführenden Kimberlite ihren Ursprung eben in den oberen Teilen der Eklogitschale hatten.

[1]) Die Umsetzungswärme berechnet nicht für freies Eisenoxydul, sondern Ferrosilikat.

[2]) Diese Zahl stimmt mit Baurs Resultat in bezug auf Größenordnung, worauf es hier allein ankommt.

Ich möchte übrigens noch bemerken, daß die Grenze zwischen Eklogitschale und Silikathülle natürlich keineswegs absolut scharf sein dürfte, sondern daß die spezifisch schweren Minerale, die für den Eklogit charakteristisch sind, sich eines nach dem anderen bei Druckzunahme einstellen.

Als normale obere Grenze der Eklogitschale dürften wir ca. 120 km Tiefe annehmen, entsprechend der Tiefe der geodätisch festgestellten isostatischen Ausgleichsfläche. Sehr wahrscheinlich ist diese Fläche im allgemeinen nicht eine Phasengrenze flüssig-fest, sondern Verflüssigung der Unterlage tritt nur lokal und temporär bei Druckentlastung ein, wodurch der Phasenkomplex des Eklogits zur Schmelzung gebracht werden kann. Ein großer Teil der isostatischen Vertikalbewegungen mag mit Hilfe der Umwandlung leichter Kristallarten in schwere (und umgekehrt) verlaufen.

Die Bildung von Silikatgesteinen in Eklogitfacies ist übrigens keineswegs auf die eigentliche Eklogitschale beschränkt, sondern kann auch in der äußeren Silikathülle lokal oder regional eintreten, sofern lokale Druckerhöhungen durch gebirgsbildende Kräfte auftreten. Hierher dürften z. B. die alpinen Eklogite zu stellen sein.

An Stelle einer Eklogitschale hat man früher eine Schale, bestehend aus basischen magnesiumreichen Silikaten, insbesonders Olivin, angenommen. Diese Auffassung dürfte im allgemeinen kaum zutreffend sein. Richtig ist aber immerhin, daß eine gewisse Anreicherung solcher Silikate neben der Umbildung zu Eklogitfacies in Erscheinung treten muß, so daß nicht nur in bezug auf Krystallphasen, sondern auch in bezug auf chemische Totalzusammensetzung gewisse Unterschiede zwischen Eklogitschale und Silikathülle bestehen dürften, eben in dem Sinne, daß die Eklogitschale Zuzug von absinkenden basischen Magnesiumsilikaten aus kristallisierenden Silikatschmelzen erhalten hat und noch jederzeit erhält.

Als allgemeines Resultat neuerer Untersuchungen über die Krystallisation der Silikatmagmen muß besonders hervorgehoben werden, daß der Krystallisationsprozeß die Sonderung der Erde in Schalen verschiedener Dichte, die sich schon im flüssigen Zustande in den Hauptzügen eingestellt hat, noch weiter befördert. Oxydische Erze[1]) und Sulfidmagmen streben der Sulfid-Oxyd-Schale zu, schwere Silikate wandern gegen die Eklogitschale hin und werden bei Erreichung genügender Tiefe selbst in die charakteristischen Krystallarten der Eklogitschale umgewandelt.

[1]) Der jetzige Oxydgehalt der Sulfid-Oxyd-Schale dürfte überwiegend aus abgesunkenen festen Oxydmineralen der Silikatschalen stammen. Die ursprüngliche flüssige Sulfidschale dürfte nur relativ wenig Oxyd enthalten haben, da der Verteilungsquotient der Oxyde zwischen Sulfidphase und Silikatphase derart ist, daß nur wenig gelöstes Oxyd in die Sulfidschmelze eintreten konnte.



Leichte Silikate und leichte Restmagmen besitzen hingegen einen Auftrieb, der sie in die oberen Teile der Silikathülle dirigiert. Vom Magma ausgeschiedene selbständige Gasphasen besitzen einen besonders starken Auftrieb, der sie ganz dezidiert aufwärts führt. Es ist nun von besonderer Bedeutung, daß die magmatischen Gase öfters auch flüchtige Verbindungen von Schwermetallen, besonders deren Halogenverbindungen, enthalten. Hierdurch nimmt eine gewisse Menge von Schwermetallen den Weg nach oben, statt als schwere Krystallarten nach unten abzusinken.

Außer in Gasform können derartige Schwermetallverbindungen auch in Form wäßriger Lösungen aus den Magmen abgetrennt werden, auch in dieser Form wandern sie durch den Auftrieb nach oben.

Eine sehr große Anzahl wichtiger Lagerstätten nützlicher Schwermetalle stammt aus Material, das auf diesem Wege in die uns zugänglichen oberen Teile der Silikathülle gewandert ist. Die Aufwärtsbewegung gasförmiger oder in Wasser (resp. in leichten Schmelzflüssen) gelöster Schwermetallverbindungen wirkt somit entgegen der sonst herrschenden Tendenz des Absinkens der Schwermetalle, und man darf sicher sagen, daß der größte Teil der heute ausgebeuteten Schwermetallagerstätten auf diese Weise in unsere Reichweite gelangt ist, wenigstens soweit es die Metalle Blei, Zink, Zinn, Molybdän, Wolfram, Silber und Gold betrifft.

Ich möchte sagen, daß diese Schwermetallmengen durch den Kunstgriff, in fremde, besonders leichte Phasen einzutreten, die Schwerkraft um ihren Erfolg betrogen haben. Auch eine Reihe wichtigster Eisenlagerstätten verdankt ihre Lage nahe der Erdoberfläche dem Umstande, daß ihr Eisenmaterial in leichten (kieselsäurereichen) Silikatmengen gelöst war und auf diese Weise den nötigen Auftrieb erwarb. In letzter Instanz wären vielleicht sogar alle uns zugänglichen Schwermetallagerstätten auf dasselbe Prinzip zurückzuführen.

Über die physikochemischen Gesetze der Krystallisation und Phasensonderung in solchen Silikatschmelzflüssen, die flüchtige Komponenten enthalten, sind eine große Reihe wichtiger Untersuchungen ausgeführt worden. Diese Arbeiten umfassen sowohl die thermodynamische Theorie solcher Systeme und Studien an natürlichen Gesteinsvorkommen sowie an tätigen Vulkanen, als auch experimentelle Untersuchungen. Von besonderem Interesse scheinen mir die hydrolytischen Spaltungsprozesse zu sein, die sich an die Anreichung von Wasser in den letzten Restlaugen vieler Silikatmagmen knüpfen, und die z. B. zur Bildung von Kaliglimmer in granitischen Mutterlaugen führen.

Im allgemeinen kann man sagen, daß jede Kristallisation von Silikatschmelzflüssen, ausgenommen absolut monomineralischer Schmelzen ohne Restlaugen, zu einem Fortschritt der gravitativen Stoffsonderung führen muß. Dies gilt ganz unabhängig von der Herkunft des Silikatschmelzflusses, ob dieser nun ein noch niemals erstarrter Rest des glutflüssigen Urmagmas sei, oder das Produkt einer Wiederaufschmelzung von bereits erstarrtem Stoff.

Wie die gasförmigen Spaltungsprodukte der Magmen und entsprechende wäßrige Lösungen auf ihrem Wege nach oben in chemische Umsetzungen mit dem Nebengestein eintreten, soll in einem der folgenden Abschnitte betrachtet werden.

Zunächst wenden wir uns zu denjenigen Vorgängen des Stoffwechsels, die an die Wechselwirkung der Silikathülle mit Atmosphäre und Hydrosphäre geknüpft sind. Hier finden wir die Gesamtheit derjenigen Vorgänge, die wir als Verwitterung, Erosion und Sedimentation zusammenfassen.

Die ursprünglichen Gemengteile der Silikathülle sind großenteils unbeständig gegenüber den Atmosphärilien. Durch Einwirkung von Sauerstoff, Kohlensäure und Wasser werden sie mehr oder weniger zersetzt; die hierdurch aufgelockerten Gesteinsmassen verfallen schnell der mechanischen Einwirkung der Erosion und ihr Material wird nach oft weitem Transport durch Wind, Wasser oder Eis an anderen Stellen der Erdoberfläche von neuem in Form von Sedimentgesteinen abgelagert, oder verbleibt in wäßriger Lösung.

Bei einer oberflächlichen Betrachtung sollte man erwarten, daß derartige Vorgänge das Gegenteil einer Stoffsonderung bewirken müßten, nämlich eine gleichmäßige Durchmischung der einzelnen gesteinsbildenden Stoffe.

Aber dies ist nicht der Fall; die Vorgänge der Verwitterung, Erosion und Sedimentation, kurz die Vorgänge, die man als äußeren Stoffwechsel der Erde bezeichnen kann, führen zu einer besonders scharfen Trennung der meisten chemischen Komponenten. Ich möchte den äußeren Stoffwechsel der Erde geradezu mit dem Vorgange einer gigantischen chemischen Analyse vergleichen, und zwar mit einer quantitativen Analyse. Das Ergebnis dieser natürlichen Analyse ist zwar nicht sehr glänzend, da die Natur hier mit etwas rohen Methoden arbeitet, aber doch immerhin nicht ganz übel.

Bei der Verwitterung hinterbleiben zunächst solche Minerale als Rückstand, die große chemische Widerstandsfähigkeit gegenüber den Atmosphärilien besitzen, besonders der Quarz. Da nun solche Minerale großenteils auch in mechanischer Beziehung sehr widerstandsfähig sind, können sie sich in großen Mengen als Sand ansammeln und bilden derart Sedimente, die vorwiegend oder fast ausschließlich aus Kieselsäure bestehen. Dies ist der erste Schritt in der quantitativen Zerlegung der Silikatgesteine.

Der nächste Schritt besteht, ebenso wie in der quantitativen Analyse, in der Abscheidung von tonerdereichen Produkten. Als Träger der Tonerde in den primären Gesteinen der Silikathülle finden wir die Minerale der Feldspatgruppe vorherrschend. Diese sind mechanisch viel weniger widerstandsfähig als Quarz, werden durch Einwirkung äußerer Kräfte schnell zu feinem Staube zerrieben und sind zudem durch Wasser, insbesonders durch kohlensäurehaltiges Wasser angreifbar. Sie lösen sich aber nicht etwa unverändert im Wasser auf, sondern es tritt eine hydrolytische Spaltung ein, Alkali geht als Karbonat oder Silikat in Lösung und tonerdereiche kolloide Produkte werden ausgeschieden. Je nach den klimatischen Bedingungen kann dieser Vorgang in sehr verschiedener Weise und mit sehr verschiedener Geschwindigkeit verlaufen. In tropischem Klima führt er zur Bildung von recht reinem Tonerdehydroxyd, dem Laterit resp. Bauxit, in gemäßigtem Klima führt er zur Bildung eines wasserhaltigen Tonerdesilikats, des Kaolins, in noch kälteren Gebieten tritt die Feldspathydrolyse sehr zurück, und es resultiert ein nur mechanisch zerkleinerter, sehr feiner Feldspatschlamm.

Allen diesen Produkten der Feldspatzerstörung ist es gemeinsam, daß sie sehr stark dispers sind, eine sozusagen tonige Beschaffenheit besitzen und in Form von Suspensionen durch fließendes Süßwasser sehr weit transportiert werden können. Durch Elektrolytzusatz können bekanntlich derartige Suspensionen schneller zum Absetzen gebracht werden; dies zeigt sich in der Natur besonders, wenn solche Tonprodukte in das Meer geschwemmt werden; wir erhalten Tonsedimente, welche den überwiegenden Teil des Aluminiums aus dem verarbeiteten Material enthalten. Eisen und Mangan sind großenteils in denselben Sedimentgesteinen enthalten, können aber durch besondere Prozesse, vorwiegend unter Mitwirkung von Organismen, für sich allein zum Absatz gebracht werden. Kalk, Magnesia und Alkalien gehen im Gegensatz zu Kieselsäure und Aluminium in wirkliche Lösung. Kalk wird aus diesen Lösungen vielfach durch Organismen als kohlensaurer Kalk ausgefällt und in mehr oder weniger reinem Zustande als solcher angesammelt, man denke beispielsweise an die Kreide. Alkalien und Magnesium können am längsten in Lösung verbleiben und wandern in das Meerwasser. Aus diesem können sie durch Verdunstung des Wassers zur Abscheidung gebracht werden, ein Vorgang, der zur Bildung der Salzlagerstätten Anlaß gibt, und der in seinen Einzelheiten ein Musterbeispiel eingehend studierter physikochemischer Vorgänge in der anorganischen Natur bildet. Ein großer, wohl der größte Teil des Kalis gelangt indessen nicht als gelöster Stoff ins Meerwasser, sondern wird schon auf dem Wege dahin aus der Lösung entfernt, nämlich durch Adsorption an den tonigen Produkten der Gesteinszerlegung. Hier zeigt sich die natürliche Analyse als unvollkommen; es tritt ein Fehler ein, wie er auch im Laboratorium mitunter vorkommt; das Kaliumion wird an den kolloiden Tonpartikeln adsorbiert. Dieser Umstand ist indessen von größtem Nutzen für die Pflanzenwelt, denn ohne diese starke Adsorptionstendenz des Kalis würde der Boden sehr schnell einen wesentlichen Teil seines Kaliinhaltes durch Auswaschung verlieren.

Es mag übrigens bemerkt werden, daß diejenigen Kalimengen an der Erdoberfläche, welche der Ernährung der Pflanzen zugute kommen, keineswegs ausschließlich oder stets überwiegend aus Kalifeldspat stammen. In Ländern, deren klimatische Verhältnisse oder geologische Vorgeschichte der hydrolytischen Zerlegung des Feldspates ungünstig sind, wie es beispielsweise in den skandinavischen Ländern der Fall ist, wird, wie ich zeigen konnte, der Kalibedarf der Vegetation größtenteils durch Kali aus Glimmermineralen gedeckt. Die Abspaltung des Kalis aus Glimmern ist in chemischer Beziehung anscheinend ein Prozeß ganz anderer Art als die hydrolytische Zersetzung des Feldspats, es scheint sich um Vorgänge zu handeln, die dem Basenaustausch der Permutite nahe verwandt sind.

Gerade auf dem Gebiete der Verwitterungserscheinungen und der Bodenkunde bietet sich bekanntlich ein reiches Arbeitsfeld für physikochemische Untersuchungen, und die meist sehr mannigfaltigen Komplexe kolloider und krystalloider Stoffe, welche den Erdboden zusammensetzen, bieten uns noch eine Reihe interessanter und auch praktisch hochbedeutsamer Probleme.

Es würde uns zu weit führen, hier den Wanderungen und Anreicherungen der chemischen Elemente im einzelnen nachzuspüren, doch sei noch ein Fall, der mir besonders merkwürdig erscheint, kurz besprochen; er betrifft das Verhalten der Phosphorsäure im äußeren Stoffwechsel der Erde. Die Phosphorsäure ist ja ein unentbehrlicher Aufbaustoff in der organischen Natur und dürfte in vielen Fällen derjenige Faktor sein, welcher als Minimalfaktor die Menge der Organismen begrenzt; aber gerade die Wanderung der Phosphorsäure gibt uns noch große, ungelöste Rätsel auf.

Der durchschnittliche Phosphorsäuregehalt der Silikathülle beträgt 0,30% P_2O_5. Diese Zahl dürfte als Minimalzahl einen hohen Grad von Sicherheit besitzen; eventuelle methodische Fehler dürften in der Richtung gehen, daß tatsächlich etwas mehr Phosphorsäure vorhanden ist[1]).

Bei der Verwitterung geht die Phosphorsäure größtenteils in Lösung, der Rest wird in Form fester Verbindungen verschwemmt, und man sollte

[1]) Es sei noch bemerkt, daß phosphorsäurereiche Eruptivgesteine (beispielsweise Gabbro und Basalt) in der Regel leichter verwittern als phosphorsäurearme Eruptivgesteine (beispielsweise Granit).



die ganze Phosphorsäuremenge in den Sedimentgesteinen und im Meerwasser wiederfinden können. Aber der durchschnittliche Phosphorsäuregehalt der gewöhnlichen Sedimentgesteine, den wir ebenfalls mit großer Sicherheit kennen, beträgt nur etwa 0,15 %. Die Lagerstätten reicher Phosphate, welche phosphatreiche Reste oder Produkte von Organismen darstellen, sind so eng begrenzte örtliche Bildungen, daß ihre Menge im Gesamthaushalt der Erdoberfläche nur verschwindend klein ist. Wo ist nun der Rest der Phosphorsäure geblieben? Im Meerwasser finden sich nur ganz unbedeutende Mengen, nur etwa ein Zehntausendstel bis ein Tausendstel Prozent der gelösten festen Stoffe, sofern die bis jetzt vorliegenden Analysen verläßlich sind[1]). Die Menge der Phosphorsäure, die in Form lebender Organismen gebunden ist, erscheint mir ganz unzureichend, um das Defizit zu erklären. Es wäre aber denkbar, daß im stagnierenden Wasser der großen Ozeantiefen mehr Phosphorsäure vorkommt als im Oberflächenwasser, welch letzteres bisher allein untersucht worden ist, daß etwa durch Absinken toter Organismen das Tiefseewasser an Phosphorsäure angereichert wird. Die Wanderung der Phosphorsäure würde in diesem Falle sozusagen in einer Sackgasse endigen, aus welcher dieser wertvolle Stoff nur zu einem kleinen Teil zurückkehren könnte. Die großen Ozeantiefen sind nämlich äußerst arm an lebenden Organismen, die etwa den Phosphor in andere Meeresgebiete transportieren könnten, und der Ausgleich durch Diffusion ist sicherlich schwächer als die Zufuhr durch absinkende tote Organismen. Immerhin muß auch die eventuelle Phosphoranreicherung im Tiefenwasser schließlich zu einem dynamischen Gleichgewicht zwischen Zufuhr und Ausgleichsdiffusion führen.

Der äußere Stoffwechsel der Erde, die Vorgänge der Verwitterung, Erosion und Sedimentation führt somit zu einer weitgehenden chemischen Sonderung der Bestandteile, es entstehn Produkte von besonders ausgeprägter chemischer Eigenart, wie Kieselsäuregesteine, Tongesteine, Calciumcarbonatgesteine, Alkalisalzgesteine, und die stoffliche Sonderung hat in diesen Gesteinen ihr Maximum erreicht. Diese Gesteine maximaler chemischer Sonderung sind in ihrer Entstehung an die Erdoberfläche geknüpft; durch geologische Vorgänge können solche Oberflächengesteine aber wiederum in größere Tiefen der Silikathülle versenkt werden.

Die ursprünglichen Gesteine der Silikathülle, deren Phasenbestand durch ihre Entstehung aus Silikatschmelzflüssen den Bedingungen hoher Temperaturen und oft auch erhöhten Druckes angepaßt war, geben an der Erdoberfläche im äußeren Stoffwechsel das Material zur Bildung von Gesteinen, deren Minerale mehr oder weniger vollständig den tiefen Temperaturen, dem niedrigen Druck und der Gegenwart von Wasser und Kohlensäure angepaßt sind.

Werden solche Neubildungen in größere Tiefen versenkt, so werden sie in ein wiederum verändertes physikochemisches Milieu gebracht; die Temperatur steigt, insbesonders in der Nachbarschaft aufsteigender Silikatschmelzflüsse, und auch der Druck kann hohe Werte erreichen. Ein Mineralbestand, der tiefen Temperaturen und niedrigem Druck angepaßt war, ist unter solchen Verhältnissen nicht mehr bestandfähig, es treten Umbildungen ein, die wir unter der Bezeichnung Gesteinsmetamorphose zusammenfassen.

Die Metamorphose ist, genauer gesagt, der Inbegriff der Umbildungen, welche ein Gestein unter dem Einfluß geänderter Temperatur-Druck-Bedingungen oder durch stoffliche Beeinflussung unterworfen wird, wobei der Druck teils als allseitig gleichmäßiger hydrostatischer Druck oder als einseitige Pressung (Streß) in Erscheinung treten kann. Die Vorgänge der Metamorphose bieten eine große Mannigfaltigkeit von Reaktionen und Reaktionsprodukten; aber auch auf diesem Gebiete ist es gelungen, geeignete Anwendungsformen der thermodynamischen Betrachtungsweise zu formulieren. So ist die Mannigfaltigkeit der jeweilig neugebildeten Minerale durch die Phasenregel begrenzt, soweit es sich um Gleichgewichtszustände handelt, wie ich es z. B. bei den Produkten der Kontaktmetamorphose an der Grenze gegen heiße Magmamassen fand. Natürlich soll damit nicht gesagt werden, daß in der anorganischen Natur überhaupt nur Gleichgewichtszustände zur Beobachtung gelangen können; aber wo Gleichgewicht bei Mineralbildungen eingetreten ist, muß die Phasenregel gelten.

Als allgemeine Regeln für das physikochemische Verhalten der Mineralbildung bei Gesteinsmetamorphose können wir ferner den bereits zu Anfang erwähnten Satz nennen, daß bei hohem Drucke Minerale und Mineralkombinationen von besonders hoher Dichte bevorzugte Bildungsmöglichkeit besitzen, und daß bei erhöhter Temperatur Minerale, welche leichtflüchtige Komponenten enthalten, zu Zersetzung unter gleichzeitiger Entgasung gebracht werden.

Letzteres äußert sich besonders deutlich darin, daß solche Sedimentgesteine, die wasserhaltige oder kohlensäurehaltige Minerale enthalten, bei Metamorphose durch erhöhte Temperatur dazu neigen, Wasser und Kohlensäure abzugeben, welche flüchtigen Stoffe wiederum in den Stoffwechsel eintreten. Das Wasser tritt hiernach mitunter in noch flüssige Silikatmagmen ein, wodurch die Krystallisationsbahn des Magmas dann höchst wesentlich beeinflußt werden kann.

[1]) In Verbindung mit dieser Frage wäre es sehr interessant, den Phosphorsäuregehalt der Salzlagerstätten, insbesondere des Salztones zu untersuchen.

Bei solchen Entgasungsreaktionen herrscht selbstverständlich ein Wechselspiel zwischen Temperatur und Druck derart, daß hohe Temperatur die Entgasung befördert, hoher Druck sie hindern kann.

Ein geeignetes Beispiel, um dies zu veranschaulichen, bietet die Reaktion:

$$CaCO_3 + SiO_2 = CaSiO_3 + CO_2.$$

Das Verhalten eines solchen Systems bei Wechsel von Temperatur und Druck kann, sobald die thermischen Daten bekannt sind, mittels der Näherungsformel von Nernst berechnet werden, und gerade das hier erwähnte Beispiel hat mir die Möglichkeit verschafft, zahlenmäßige Vorstellungen über die Werte von Temperatur und Druck bei einer Reihe wichtiger geologischer Vorgänge zu erlangen. Ist der Druck ein sehr hoher, so kann selbst bei verhältnismäßig hohen Temperaturen die Dissoziation des Calciumcarbonats unterbleiben, und so kann man Kalkspat sogar unzersetzt schmelzen, ein Vorgang, der auch in der Natur eintreten kann, wenn Kalkspat unter hohem Druck in Berührung mit sehr heißen Silikatmagmen gebracht wird.

Viele Prozesse der Gesteinsmetamorphose verlaufen ohne Änderung der Bauschzusammensetzung des Gesteins, abgesehen von Entgasungsvorgängen, es tritt nur eine Umgruppierung der einzelnen chemischen Komponenten unter Bildung neuer Minerale ein. Früher war man meist der Meinung, daß eine solche Permanenz der Bruttozusammensetzung überhaupt der normale Fall bei metamorphen Umlagerungen sei. Indessen haben sich mehr und mehr Beispiele stofflicher Veränderungen bei Metamorphose gezeigt, indem es sich nachweisen läßt, daß Gesteinsmassen ihren chemischen Bestand durch Zufuhr und Entfernung wesentlicher Stoffmengen oft völlig geändert haben.

Diese Substanztransporte sind in der Regel nicht einfache Imprägnationsvorgänge oder Auslaugungen, sondern es liegen ihnen bestimmte chemische Umsetzungen der beteiligten Minerale zugrunde. Eine derartige Gesteinsumbildung bezeichnet man als Metasomatose. Ein Beispiel ist die Umbildung von Kalkstein unter Einwirkung von gasförmigem oder gelöstem Eisenfluorid, wobei Flußspat und Eisenglanz entsteht, sowie als Nebenprodukt Kohlensäure.

Eine nähere Analyse der Vorgänge bei der Metasomatose zeigt uns, daß bei Umsetzungen dieser Art das Massenwirkungsgesetz gelten muß, und daß, wie ich vor kurzem zeigen konnte, bei gegebenen Temperatur-Druck-Größen eine bestimmte Minimalkonzentration der zugeführten Stoffe erforderlich ist, um die eigentliche Metasomatose zu ermöglichen, nämlich den Ersatz einer bereits vorhandenen festen Phase oder Phasengruppe durch die neugebildeten festen Phasen bei gleichzeitiger Gegenwart aller beteiligten Bodenkörper.

Solche metasomatischen Umsetzungen treten besonders leicht in Erscheinung bei Kalkstein und anderen relativ reaktionsfähigen Carbonatgesteinen. Kalkstein wirkt geradezu als Absorptions- oder Fällungsmittel gegenüber einer Reihe von Gasen und Lösungen, die in der Silikathülle vagabundieren. Besonders die Halogenverbindungen der Schwermetalle, wie sie in magmatischen Gasen häufig vertreten sind, werden von Kalkstein leicht abgefangen, und wir finden Umbildungen von Kalkstein in Kalkeisensilikate, die sogenannten Skarngesteine, z. B. die von mir studierten Skarne des Kristianiagebiets, sowie in oxydische und sulfidische Erzmassen, die oftmals große Dimensionen und entsprechende ökonomische Bedeutung erlangen können. Viele sonst seltene Stoffe, die uns anderwärts meist nur in geringen Konzentrationen zugänglich wären, sind durch solche metasomatischen Vorgänge in Kalkstein oder ehemaligem Kalkstein fixiert und angereichert worden.

Derartige metasomatische Anreicherungsprozesse zeigen sich auch sehr oft in der Form, daß edle oder halbedle Metalle und deren Schwefelverbindungen durch Minerale mit reduzierenden Eigenschaften aus wäßrigen Lösungen nahe der Erdoberfläche ausgefällt werden. Eine Anzahl besonders reicher Edelmetallvorkommen ist unter Mitwirkung solcher Umsetzungen entstanden. Gerade diese Umsetzungen und Mineralbildungen sind übrigens in den letzten Jahren auch experimentell erforscht worden, und auch auf diesem Gebiete hat das geophysikalische Laboratorium in Washington Vorbildliches geleistet.

Aber nicht nur die so reaktionsfähigen Karbonate und Sulfide bieten Beispiele metasomatischer Umsetzungen, auch die mit Unrecht für reaktionsträge gehaltenen Silikatgesteine werden in sehr zahlreichen Fällen durch metasomatische Vorgänge weitgehend stofflich verändert. Als Beispiel sei die metasomatische Umsetzung toniger Sedimente zu Gneisen, unter Aufnahme von Alkalisilikat und Feldspatbildung genannt, die Umwandlung kieselsäurereicher Gesteine in Magnesiumsilikatmassen, sowie die Umsetzung von Kalifeldspat zu Natronfeldspat oder Natronfeldspat zu Kalifeldspat. Letzteres Beispiel ist besonders beachtenswert, da es einen deutlich umkehrbaren Vorgang darstellt, der je nach den physikalischen Bedingungen und den Konzentrationsverhältnissen der zirkulierenden Lösungen im einen oder im andern Sinne verlaufen kann.

Im allgemeinen kann man es als herrschende „Tendenz" der metasomatischen Vorgänge bezeichnen, daß dieselbe einem Ausgleich innerhalb der Silikathülle zustreben, daß Gesteine extremer chemischer Zusammensetzung einem weniger extremen Chemismus zustreben, dem als idealer Endzustand eine gleichmäßige chemische Zusammensetzung der ganzen Silikathülle zugrunde liegt.

Daß eine solche Ausgleichstendenz bei metamorphen Prozessen am Werke ist, scheint sich

auch in dem Umstande zu zeigen, daß die hochmetamorphen Gesteine sehr alter geologischer Formationen gewöhnlich einen verhältnismäßig eintönigen Chemismus aufweisen; anstatt der chemisch so wechselvollen Gesteinstypen jüngeren Alters finden wir im Archäikum vorherrschend ziemlich gleichmäßig zusammengesetzte Gneise, welche ihre Gleichmäßigkeit wohl eben unter dem Einflusse lange anhaltender metasomatischer Ausgleichsumsetzungen erhalten haben.

Aber diese Tendenz kommt nicht rein zur Geltung, viele metasomatische Umsetzungen führen, wie oben erwähnt, selbst zu neuen Stoffsonderungen.

Zu den Stoffwechselvorgängen der Erde müssen schließlich auch die radioaktiven Umsetzungen gerechnet werden. Diese dürften sich großenteils in der äußeren Silikathülle abspielen, in welcher die Elemente Thorium und Uran ganz vorzugsweise angereichert sind[1]). Als Resultat dieser Prozesse ist besonders die ständige Abgabe von Helium an die Atmosphäre hervorzuheben. Indessen können wohl kaum alle Heliummengen, die aus der Erde entweichen, den bisher bekannten radioaktiven Umwandlungsreihen entstammen. Besonders rätselhaft ist die große Menge Helium, die in vielen Vorkommen von Erdgas als Begleiter des Methans auftritt, und die bis zwei Prozent der Gasquellen betragen kann. Hier könnte man den Verdacht hegen, daß ein bisher unbekannter Helium-bildender oder Helium-anreichernder Prozeß an das Vorkommen der Kohlenwasserstoffe geknüpft sei.

Suchen wir schließlich eine allgemeine Übersicht über die stofflichen Veränderungen der Erde zu gewinnen, ihren Stoffwechsel als Ganzes zu überblicken, so ergibt sich folgendes Bild:

Zur Zeit sind die Stoffsonderungen weit vorherrschend über den stofflichen Ausgleich. Der „thermische Abbau" der Erde, um einen von dem Geologen Mordziol eingeführten Ausdruck zu gebrauchen, beherrscht den inneren Stoffwechsel durch den Krystallisationsvorgang schmelzflüssiger Magmen und die hiermit verknüpfte gravitative Sonderung von deren Bestandteilen.

Im äußeren Stoffwechsel herrscht die quantitative Sonderung der chemischen Stoffe bei weitem über die Mischung ungleichartigen Materials, und die metasomatischen Vorgänge im inneren Stoffwechsel können nicht das Material bewältigen und ausgleichend verteilen, das ihnen durch die Sonderungsvorgänge dargeboten wird. Die Produkte der Sedimentbildung und der Metamorphose können auch von neuem in den äußeren Stoffwechsel einbezogen werden, wodurch eine bedeutende Stoffmenge sich in einem ständigen Kreislauf befindet, der zu immer stärkerer chemischer Sonderung führt.

Der Stoffwechsel der Erde als Ganzes muß somit zu einer stets weitergehenden Stoffsonderung führen, die so lange andauert, bis fortschreitende Abkühlung den Stoffumsetzungen überhaupt ein vorläufiges Ende bereitet.

So versank er in die Tiefe, der goldene Nibelungenhort der schweren Elemente und versinkt noch immer Tag für Tag; das Zeitalter der Schwermetalle neigt sich dem Ende zu.

Unsere Aufgabe aber ist es, unser und der Zukunft Leben den Möglichkeiten der Schlackenhülle anzupassen, die Verarmung der Erde zum Fortschritt zu wenden.

[1]) Nach den bisher vorliegenden Untersuchungen über den Uran- und Thoriumgehalt von Gesteinen und Meteoriten darf man vermuten, daß diese Elemente ganz überwiegend in den oberen Teilen der irdischen Silikathülle angereichert sind, wohin sie durch Auftrieb, gelöst in Gasen, wäßrigen Lösungen und leichten Silikatschmelzen (besonders Granit und Syenit) gebracht sind. Falls der heutige thermische Gradient der Erde wesentlich durch die Wärmeentwicklung der Radioelemente bedingt ist, wird man dann zu der Annahme geführt, daß die Temperatur nicht bis zum Erdkern ständig ansteigt, sondern daß in verhältnismäßig geringer Tiefe eine konstante Temperatur, vielleicht etwa 1100 bis 1500° C erreicht wird, die von dort und bis zum Erdmittelpunkte herrscht, oder doch nur wenig ansteigt.

Herr Emil Baur in Zürich:

DIE POTENTIALDIFFERENZ ZWISCHEN ZWEI FLÜSSIGEN PHASEN.

Wenn man die wäßrige Lösung eines Salzes mit einem anderen Lösungsmittel schüttelt, das sich mit Wasser nicht oder nur unvollkommen mischt, so hat man nach Herstellung des Verteilungsgleichgewichtes an der Phasengrenze im allgemeinen einen Potentialsprung zu erwarten. Die Frage ist, wie man denselben zur Messung bringen kann. Bildet man eine Volta-Kette von der Gestalt:

$$M \;\Big|\; \begin{matrix} MS \\ \text{Phase I} \end{matrix} \;\Big|\; \begin{matrix} MS \\ \text{Phase II} \end{matrix} \;\Big|\; M$$

$$\pi_1 \qquad \pi_3 \qquad \pi_2$$

— wo M ein Metall ist, dessen Salz MS in den Phasen I und II im Verteilungsgleichgewicht vorliegt —, so kommen in ihr außer der Phasengrenzkraft π_3, deren Größe wir kennen zu lernen wünschen, noch die beiden Potentialsprünge an den Elektroden π_1 und π_2 vor. Alle drei zusammen müssen sich aber aus thermodynamischen Gründen zu Null ergänzen. Hieraus folgt, daß man π_3 als Unterschied von π_1 und π_2 finden könnte, wenn deren absolute Potentiale gegeben sind. Insbesondere ergäbe sich, wenn

$$\pi_1 = \pi_2$$

wäre, daß dann π_3 den Wert Null hätte.

Nun können wir bekanntlich in wäßrigen Lösungen den absoluten Potentialsprung gegen Queck-

53*

silber aus Lippmanns Elektrokapillarkurve ableiten. Gelingt es, ein gleiches gegenüber nichtwäßrigen Lösungen durchzuführen, so hat man die Antwort auf die gestellte Frage.

Aus den ausgedehnten Arbeiten von Gouy über das Kapillarelektrometer geht hervor, daß man auch in nichtwäßrigen Lösungen unter Umständen richtige Lippmann-Kurven messen kann. Hierdurch ermutigt, habe ich in Gemeinschaft mit Herrn H. Wild eine systematische Untersuchung in Angriff genommen, mit dem Zwecke, zusammengehörige Wertepaare von π_1 und π_2 zu bestimmen.

Das Verfahren besteht einfach darin, daß im gewöhnlichen Lippmannschen Kapillarelektrometer die zum Maximum der Oberflächenspannung zugehörige Polarisation aufgesucht und dem natürlichen Potentialsprung π_1 und π_2 gegen die zu untersuchenden Phasen gleichgesetzt wird. Hierbei hat man sich zu überlegen, ob und wann eine solche Gleichsetzung zulässig ist.

Wir wissen, daß dies nicht immer der Fall ist. Aus den Messungen von Gouy und neueren von H. Freundlich geht hervor, daß man kapillaraktive Ionen vermeiden muß. Sind solche vorhanden, so lagert sich vor den Nernstschen Potentialsprung noch eine Ionenadsorption, welche das Maximum der Lippmann-Kurve nicht nur erniedrigt, sondern auch verschiebt. Es ist dann nicht mehr erlaubt, jenes mit dem isoelektrischen Punkt zu indentifizieren. Dagegen ist man sich wohl darüber einig, daß gegen kapillarinaktive Lösungen die Bestimmung einwandfrei ist. Erwiesen ist dies insbesondere für das Chlorid und Nitrat des Kaliums, für verdünnte Schwefelsäure und für Merkuronitrat in verdünnter Salpetersäure.

Demnach haben wir uns auf diese Elektrolyte beschränkt, nämlich auf $Hg_2(NO_3)_2$, HNO_3, KNO_3, KCl, und deren wäßrige Lösungen ins Verteilungsgleichgewicht gesetzt mit folgenden neun Lösungsmitteln:

Phenol
Furfurol
Propylalkohol
Isobutylalkohol
Amylalkohol
Äthylazetat
Äthyläther
Chloroform
Anilin.

Wir bekamen in allen Fällen regelmäßige Lippmann-Kurven, bei den sechs letzten Lösungsmitteln allerdings erst, nachdem wir etwas Äthylalkohol zugesetzt hatten, um den sonst allzu großen inneren Widerstand zu überwinden.

Das Ergebnis ist ein völlig eindeutiges. Stets fallen die Maxima für zusammengehörige Lösungspaare zusammen, d. h. es ist

$$\pi_1 = \pi_2.$$

Die Genauigkeit, mit der diese Aussage gemacht werden kann, beträgt 5 bis 10 Millivolt, wie üblich für die Bestimmung absoluter Potentiale aus Elektrokapillarkurven.

Die Folgerung, die hieraus zu ziehen ist, lautet dahin, daß Phasengrenzkraft π_3 beim Verteilungsgleichgewicht innerhalb der Meßgenauigkeit gleich Null ist. Man darf diesen Satz zweifellos auf alle im Verteilungsgleichgewicht stehenden Lösungsmittel erweitern; ob er aber auf alle Ionen zu verallgemeinern sei, steht noch dahin. Vorläufig bezieht sich der experimentelle Nachweis auf fünf Ionen, nämlich: $K^{\cdot}$, $Hg_2^{\cdot\cdot}$, $H^{\cdot}$, Cl', NO_3'. Wahrscheinlich wird ein gleiches Verhalten für die Mehrzahl der anorganischen, normal beweglichen Ionen gelten; dagegen ist es wohl möglich und theoretisch sogar vorherzusehen, daß die großen organischen, unternormal langsam beweglichen Ionen einen merklichen Ionenverteilungs-Potentialsprung entwickeln.

Vor etwa zehn Jahren gab ich eine Erklärung der Elektrizitätserzeugung im elektrischen Organ der Fische. Ich gründete dieselbe auf die Ionenadsorptions-Potentiale. Von gewisser Seite ist dazu gesagt worden, ich befände mich im Irrtum. Man müsse vielmehr die tierische Elektrizität auf die Ionenteilungskoeffizienten zurückführen. Mit dem Heutigen glaube ich indessen gezeigt zu haben, daß dieselben mindestens für die Klasse der normalbeweglichen Ionen nicht in Betracht kommen.

Druckfehlerberichtigung.

In Heft 17/18 Seite 365, Erwiderung von Robert Fricke, rechts Zeile 3 v. o. muß es statt $M_0 = Mg$ heißen. Zeile 9 v. o. statt Diurethylhydroresorzin = Dimethylhydroresorzin. In Anmerkung 1 muß statt „für die Kolloidzeitschrift im Druck befindlichen" stehen: „kürzlich in der Kolloidzeitschrift (XXXI [1922] Heft 2, 80) erschienenen."

BÜCHERSCHAU.

Proteins and the Theory of Colloidal Behavior. Von **Jacques Loeb.** 1922. 288 S. Mc. Graw-Hill, Publishing Co. Ltd. 6 & 8, Bowerie Street, London E. C. 4.

Das vorliegende Buch gibt eine zusammenfassende Darstellung der vom Verfasser und seinen Mitarbeitern in den letzten Jahren ausgeführten Untersuchungen über die Eigenschaften der Eiweißkörper. Die beiden Grundgedanken, auf denen das Werk aufgebaut ist, und die in sehr eingehender und konsequenter Weise experimentell begründet sind, sind folgende: 1. Eiweißkörper verbinden sich mit Säuren und Laugen nach stöchio-



metrischen Gesetzen. 2. Ihre Eigenschaften, wie osmotischer Druck, Quellung, Viskosität, Stabilität werden durch das Donnansche Membrangleichgewicht reguliert. Von diesem Standpunkt aus werden die augenblicklich bestehenden gegensätzlichen Anschauungen kritisiert und experimentell widerlegt. Im isoelektrischen Punkt können Eiweißkörper sich weder mit Anionen noch Kationen verbinden. Darauf fußend wird eine Methode angegeben, Eiweißkörper chemisch rein darzustellen. Loeb leugnet die Möglichkeit von Ionenadsorptionen an Eiweißkörper. Allerdings kann er für die Wirkungsweise der Salze mit drei- und mehrwertigem Kation keine ausreichende Erklärung geben. Die Hofmeisterschen Ionenreihen sind mit dem chemischen Gesichtspunkt nicht in Einklang zu bringen und sind das Produkt fehlerhafter Untersuchungsmethodik insofern, als die H'-Konzentration nicht berücksichtigt wurde, da nämlich bei gleichem p_H die verschiedenen Säuren und Basen sich mit dem Eiweiß in äquivalenten Mengen verbinden. Die Viskosität von Eiweißlösungen kann nicht nach der Ansicht von Pauli durch die Hydratation der Eiweißionen erklärt werden, da Aminosäuren und kristallisiertes Eieralbumin bei variierter Wasserstoffzahl in weiten Grenzen keinen Unterschied in der inneren Reibung zeigen. Sie ist abhängig nach den Formeln von Einstein und Arrhenius von dem Verhältnis des Volumens der dispersen Phase zum Gesamtvolumen. Das erstere ist abhängig von der Zahl der anwesenden Aggregate, deren Volumen durch die Menge des von ihnen eingeschlossenen Wassers verändert werden kann, was wiederum, wie auch bei der Quellung vom Donnanschen Gleichgewicht bestimmt wird. Als Membran zwischen Innen- und Außenmedium der Aggregate fungieren die Eiweißmizellen. Die Wirkung der Salze entspricht hier, wie auch beim osmotischen Druck und der Quellung der Theorie, d. h. sie vermindern die durch das Membrangleichgewicht geschaffene Potentialdifferenz und deprimieren daher die Viskosität, Quellung und den osmotischen Druck. Diese Verhältnisse gelten naturgemäß nur für Lösungen, die sich entweder auf der alkalischen oder der sauren Seite vom isoelektrischen Punkt befinden, da im i. P. ein Donnansches Gleichgewicht sich nicht ausbilden kann. Die Versuche wurden mit Gelatine, Kasein und kristallisiertem Eieralbumin ausgeführt. Auf Einzelheiten der sehr eingehenden Untersuchungen kann hier nicht eingegangen werden. Das Buch ist sehr klar und anregend geschrieben und bietet recht interessante Ausblicke, wenn auch vielleicht manche Ansichten Loebs, wie z. B. die über die Wirkung der Neutralsalze, nicht in allen Punkten zu Recht bestehen. R. Mond (Kiel).

Die Relativitätstheorie. Von **M. v. Laue.** I. Band. Das Relativitätsprinzip der Lorentztransformation. Vierte vermehrte Auflage. XIV und 302 Seiten mit 25 Abbild. II. Band. Die allgemeine Relativitätstheorie und Einsteins Lehre von der Schwerkraft. XII und 276 Seiten mit 23 Abbild. Verlag von F. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1921. Preis des I. Bandes geh. 48 Mk., geb. 58 Mk., des II. Bandes geh. 45 Mk. geb. 55 Mk.; dazu Teurungszuschläge. (Aus der Sammlung „Die Wissenschaft", Band 38 und 68.)

Das große relativtheoretische Werk Laues ist nunmehr mit dem Erscheinen seines zweiten schon lange sehnlich erwarteten Bandes vollständig geworden. Zugleich liegt inzwischen der erste Band bereits wieder in neuer Auflage vor. Gegenüber der dritten Auflage desselben, die in der Z.El.Ch. 26, 123 (1920) ausführlich besprochen worden ist, hat die jetzige vierte nur unbedeutende Veränderungen erfahren. Erwähnt sei, daß in den ersten Band nunmehr der Versuch von Harress (aus dem Jahre 1911) und die neuen den Mitführungskoeffizienten betreffenden Versuche von Zeeman (aus den Jahren 1914—1919) aufgenommen worden sind. Im übrigen möchte der Berichterstatter bemerken, daß er hier einerseits eine Würdigung der großen Arbeit von H. Poincaré aus dem Jahre 1905 „Sur la dynamique de l'électron", andererseits eine Bezugnahme auf die von H. Bateman 1908 aufgefundene neue Invarianzeigenschaft der Maxwellschen Gleichungen vermißt.

Der neu erschienene zweite Band, der die allgemeine Relativitätstheorie von Einstein behandelt, ist gleich wie der erste die spezielle Theorie darstellende in streng wissenschaftlicher Art ausgeführt und trotz seiner noch reicheren mathematischen Gewandung doch ebensosehr von physikalischem Geiste erfüllt. Er ist freilich nicht leicht zu verstehen, wie dem Verfasser wohl bewußt ist; widmet er doch den zweiten Band im Vorwort denen, die sich ihr Verständnis erarbeiten wollen!

Aus dem Inhalte möge folgendes hervorgehoben werden. Da für das in Rede stehende physikalische Gebiet bestimmte Teile der Geometrie grundlegend sind, werden zuerst diese sehr ausführlich dargestellt. So sind in dem Abschnitt über „Weltvektoren und -tensoren in Riemannschen Räumen" (Teil III S. 42—104) die wichtigen von Riemann (1854 und 1861) herrührenden Gebiete der höheren Differentialgeometrie behandelt, deren Kenntnis dem Physiker bisher im allgemeinen fehlte, für das Verständnis der allgemeinen Relativitätstheorie aber unerläßlich ist. Sehr angenehm ist es, daß hier neben der Rechnung auch der geometrischen Anschauung ihr Recht eingeräumt wird, so bei der Einführung der kontra- und kovarianten Koordinaten (S. 43 ff.), bei der Deutung der Welt als Überfläche im zehndimensionalen Euklidischen Raume (S. 61) und ferner bei der Verwendung der Parallelverschiebung in Riemannschen Räumen nach Levi-Cività (1917), die die einzige natürliche Erörterung der Krümmungsverhältnisse des Raumes ermöglicht (S. 75 ff.; S. 91 ff.). Im folgenden Abschnitte über „Nichteuklidische Geometrie" (Teil IV S. 104—135) werden sodann, um das Verständnis zu vertiefen, die Grundbegriffe der von Gauß (1827) geschaffenen Theorie der krummen Flächen, sodann die Nichteuklidische Geometrie konstanten Krümmungsmaßes, endlich die Theorie der von Cayley (1859) herrührenden projektiven Maßbestimmung entwickelt. In einem vorangehenden Teile (§ 5, S. 35—42) wird in moderner eleganter Form die von Helmholtz (1868) gegebene Ableitung der Gestalt des Linienelementes aus der Forderung der freien Beweglichkeit starrer Körper vorgeführt. Dabei ist erfreulicherweise verschiedentlich von der auch für den Physiker hochbedeutsamen autographierten Vorlesung über Nichteuklidische Geometrie von F. Klein aus dem Jahre 1889/90 Gebrauch gemacht worden. Auch F. Schur hat einen kleinen, aber wertvollen Beitrag beigesteuert (Anhang I S. 251—253). Ferner hat D. Hilbert die Ausarbeitung seiner Vorlesung über die Grundlagen der Physik dem Verfasser zur Verfügung gestellt, aus der sehr viel in das Buch übergegangen ist.

Den physikalischen Fragen der allgemeinen Relativitätstheorie sind die einleitenden Abschnitte (Teil I und II z. T. S. 1—35) und das Mittelstück des Buches (Teil V—VII S. 135—239) gewidmet. Es ist hier ein sehr reicher Stoff verarbeitet worden. Insbesondere sind alle wichtigen Einzelfälle, in denen man die Feldgleichungen der Schwere streng oder wenigstens angenähert lösen kann, genau behandelt worden.

Der Schlußabschnitt (Teil VIII S. 239—251) ist der interessanten Theorie der Materie von Mie, sowohl in ihrer ursprünglichen von Mie selbst (1912/13) herrührenden Form als auch in ihrer von Hilbert (1915/17) der allgemeinen Relativitätstheorie angepaßten Gestalt, gewidmet. Die Weylsche erweiterte Relativitätstheorie dagegen ist nicht aufgenommen worden.

Alles in allem: In dem Werke Laues besitzen wir jetzt das maßgebende Lehr- und Handbuch auf dem Gebiete der Relativitätstheorie. F. Jüttner.

Relativitätstheorie von W. Pauli jun. Sonderabdruck aus der Encyklopädie der Mathematischen Wissenschaften. Mit einem Vorwort von A. Sommerfeld. IV. und S. 539 bis 775. Verlag von B. G. Teubner, Leipzig und Berlin. 1921. Preis geh. 53,35 Mk., geb. 66,70 Mk.

Mit besonderem Danke ist es zu begrüßen, daß der ausgezeichnete Artikel über Relativitätstheorie von W. Pauli jun. aus dem 5. Bande („Physik") der „Encyklopädie der Mathematischen Wissenschaften" durch einen gesonderten Abdruck einem größeren wissenschaftlichen Kreise zugänglich gemacht worden ist. In diesem Berichte ist die gesamte bis Ende 1920 erschienene Literatur mit außerordentlicher Vollständigkeit berücksichtigt und verarbeitet worden. Dadurch bildet er ein für den produktiv arbeitenden theoretischen Physiker sehr wertvolles Hilfsmittel und eine wichtige Ergänzung des Werkes von Laue, das seiner Anlage nach auf jene Vollständigkeit verzichtet. Andererseits will die Schrift jedoch selbst kein Lehrbuch darstellen; vielmehr werden die meisten Entwicklungen nur in ihrem wesentlichen Gedankengange wiedergegeben, ohne daß die Einzelheiten durchgeführt werden. Gerade dadurch aber treten für den Fachkundigen, an den sich ja die Schrift allein wendet, die Kernpunkte auch schwierigerer Zusammenhänge besonders deutlich hervor.

Der Verfasser behandelt in dem Artikel die spezielle und die allgemeine Relativitätstheorie, wobei ein besonderer sehr klar abgefaßter Abschnitt den mathematischen Hilfsmitteln gewidmet ist. Hervorgehoben sei hier die ausgiebige Benützung des von Levi-Cività 1917 eingeführten Begriffs der Parallelverschiebung im Riemannschen Raume (S. 585 ff.) sowie die Erörterung der von H. Bateman 1908 gefundenen Invarianz der Maxwellschen Gleichungen gegenüber konformen Transformationen des vierdimensionalen Raumes, insbesondere auch in ihrer Beziehung zur Weylschen Theorie (S. 633 und 766). Der Schlußabschnitt ist der Theorie der Materie nach Mie (1912/13), Weyl (1918 bis 1920) und Einstein (1919) gewidmet; hier wird auch die gesamte Weylsche Geometrie und Physik in sehr übersichtlicher Weise entwickelt. In der ganzen Schrift werden die Beziehungen der Theorie zum Experimente ausführlich und mit scharfsinniger Kritik erörtert. Auch die historische Seite des Gegenstandes findet eingehende Berücksichtigung. Insbesondere wird auch der hervorragende Anteil von H. Poincaré an der Begründung der speziellen Relativitätstheorie richtig gewürdigt, was sonst selbst in den besten Büchern nirgends der Fall ist. Doch sei hier zu einem einzelnen Punkte (auf S. 752) noch eine ergänzende Bemerkung gestattet: auch über die Natur des Kohäsionsdruckes eines Elektrons hat Poincaré bereits prophetisch eine Vermutung geäußert, daß nämlich dieser Druck zur Schwereanziehung in Beziehung stehe (Rendic. di Palermo **21**, S. 166, 1906). F. Jüttner.

Die Relativitätstheorie Einsteins und ihre physikalischen Grundlagen. Elementar dargestellt von Max Born. Zweite, umgearbeitete Auflage. XII und 261 S. mit 133 Textabbildungen. Verlag von J. Springer, Berlin 1921 (Naturwissenschaftliche Monographien und Lehrbücher, herausgegeben von der Schriftleitung der „Naturwissenschaften", III. Band). Preis geh. 39 Mk., geb. 52 Mk.

Das vorliegende zuerst 1920 veröffentlichte Buch, das bereits nach Jahresfrist in zweiter Auflage erschienen ist, ist aus Vorträgen hervorgegangen, die der Verfasser im Winterhalbjahr 1919/20 vor einem größeren Kreise gebildeter Laien gehalten hat. Um solchen Hörern ein nicht nur ganz oberflächliches Eindringen in die Relativitätstheorie zu ermöglichen, wählt Born den freilich nicht eben kurzen, aber allein wirklich zum Ziele führenden Weg, zuerst einen gemeinverständlichen Überblick über den gedanklichen Aufbau der ganzen theoretischen Physik — oft in historischer Form — zu geben, soweit das volle Verständnis der Relativitätstheorie seine Kenntnis voraussetzt. Eine solche Übersicht über das System der theoretischen Physik ist den deutschen Gebildeten bisher noch niemals geboten worden, und der Verfasser verdient allein schon für dieses Unternehmen den wärmsten Dank.

Auf diesen allgemeinen Teil, der zwei Drittel des Buches einnimmt, folgt dann die Darstellung der speziellen (S. 170—217) und schließlich der allgemeinen Relativitätstheorie (S. 218—257). Dabei wird auch hier wie im ersten Abschnitte des Werkes nur die elementare Mathematik benutzt, indem besonders die graphische Veranschaulichung häufig herangezogen wird. Im übrigen zeichnen sich alle Ausführungen auch in diesem schwierigen Hauptteile des Buches nicht nur durch ihre abgerundete gefällige Form aus, sondern vor allem durch ihre außerordentliche Deutlichkeit und klare Schärfe, die nichts in dem in populären Schriften oft beliebten Halbdunkel läßt. In der neuen Auflage ist die Dynamik der speziellen Relativitätstheorie stark erweitert worden (S 196—202); ferner sind jetzt die sogenannten Paradoxien der Relativitätstheorie genauer besprochen worden (S. 246—247). Von Einzelheiten sei zu S. 164 bemerkt, daß H. A. Lorentz seine Verkürzungshypothese unabhängig von Fitz Gerald fand und 1892 veröffentlichte. Ferner würde man wünschen, auch die hervorragende Bedeutung von H. Poincaré für die Entwicklung der Relativitätstheorie gewürdigt zu finden; bisher kommt sein Name in dem Buche überhaupt nicht vor.

Zusammenfassend sei zum Schluß noch einmal gesagt: Das Buch Borns verlangt von seinen Lesern eine ernste Vertiefung, bietet ihnen aber dafür die Möglichkeit, den Kern des Relativitätsgedankens ohne die Kenntnis der höheren Mathematik voll zu verstehen, und gehört in dieser Hinsicht zu den besten Schriften der deutschen Literatur. F. Jüttner.

Das Relativitätsprinzip. Von **H. A. Lorentz, A. Einstein, H. Minkowski.** Eine Sammlung von Abhandlungen. Mit einem Beitrag von H. Weyl und Anmerkungen von A. Sommerfeld. Vorwort von O. Blumenthal. 4. vermehrte Auflage. IV und 159 S. Verlag von B. G. Teubner, Leipzig und Berlin 1922. Preis geheftet 40 Mk., geb. 48 Mk. (Aus: „Fortschritte der mathematischen Wissenschaften in Monographien", her. von O. Blumenthal, Heft 2).

Diese für den Physiker so außerordentlich wertvolle Sammlung von relativtheoretischen Abhandlungen, auf die in dieser Zeitschrift bereits gelegentlich der im Jahre 1915 erschienenen (anastatischen) 2. Auflage hingewiesen wurde [Z.El.Ch. **23**, S. 282, (1917)], ist inzwischen reich vermehrt worden. Man findet in ihr jetzt auch alle wichtigeren Abhandlungen Einsteins über die allgemeine Relativitätstheorie und die erste Arbeit Weyls aus dem Jahre 1918 über die von ihm herrührende Erweiterung der Theorie. Zur Vollständigkeit fehlt in dieser Urkundensammlung jetzt nur noch der Abdruck der bekanntlich ebenfalls grundlegenden Abhandlung Poincarés aus dem Jahre 1905 „Sur la dynamique de l'électron" aus den Rendiconti di Palermo. Für eine neue Auflage sei schließlich noch die Bitte ausgesprochen, daß die noch immer zahlreichen Druckfehler, zumal in den Formeln, z. B. in der großen Abhandlung Einsteins S. 81 ff., beseitigt werden möchten, und ferner daß dem ausgezeichneten Inhalt des Buches entsprechend ein besseres Papier verwandt werde.

F. Jüttner.

Das Weltproblem vom Standpunkte des relativistischen Positivismus aus historisch-kritisch dargestellt von **Joseph Petzoldt.** 3. neubearb. Auflage unter be-



sonderer Berücksichtigung der Relativitätstheorie. X und 223 Seiten. Verlag von B. G. Teubner, Leipzig und Berlin. 1921. (Wissenschaft und Hypothese. Bd. XIV). Preis geh. 49,50 Mk., geb. 60 Mk.

Das vorliegende Buch des bekannten Philosophen Joseph Petzoldt wird auch in den Kreisen der Naturwissenschaftler reges Interesse erwecken. Ist der Verfasser doch ebenso wie Ernst Mach, dessen Andenken er die Schrift gewidmet hat, von den mathematisch-physikalischen Wissenschaften her zu seinen philosophischen Anschaungen gelangt und hat die Berührung mit der Naturwissenschaft nie verloren. So hat er sich vielfach mit philosophisch-naturwissenschaftlichen Grenzfragen beschäftigt, z. B. in letzter Zeit mit der Untersuchung der Bedeutung, die mechanische Modelle für die Erläuterung der Relativitätstheorie besitzen. Ferner hat er jüngst die „Mechanik" von Mach neu herausgegeben und mit einem interessanten Anhang über „das Verhältnis der Machschen Gedankenwelt zur Relativitätstheorie" bereichert. In der vorliegenden 3. Auflage seines Buches über das „Weltproblem" ordnet der Verfasser nun die modernen relativistischen Auffassungen seinem positivistischen Gesamtsystem ein. Besonders in Betracht kommt hier das XII. Kapitel „Die vollständige Aufhebung der Substanzvorstellung" (vor allem S. 202 bis 223). Wie in seinen übrigen Teilen, so stellt auch in diesem Abschnitt das Werk eine wissenschaftliche Originalleistung dar, die nicht mit den oberflächlichen und oft schiefen Ausführungen mathematisch-physikalisch nicht gebildeter philosophischer Schriftsteller über die Relativitätstheorie auf dieselbe Stufe gestellt werden darf. F. Jüttner.

Mathematik und Biologie. Von **Martin Schips.** 52 S. mit 16 Fig. im Text. Verlag von B. G. Teubner. Leipzig und Berlin. 1922. Preis kart. 6 Mk. (Aus „Mathematisch-physikalische Bibliothek" her. von W. Lietzmann, und A. Witting, Bd. 42).

Das vorliegende kleine Buch bildet ein Gegenstück zu der in derselben Sammlung im Jahre 1916 erschienenen Schrift von P. Riebesell über „Die mathematischen Grundlagen der Variations- und Vererbungslehre". Es behandelt nämlich die übrigen dort nicht besprochenen Gebiete der Biologie, die eine mathematische Bearbeitung zulassen, wie z. B. den Zusammenhang zwischen den Größen- und Festigkeitsverhältnissen der organischen Wesen, die Gesetze der Blattstellung der Pflanzen, den mechanischen Bau der Knochen und das psychophysische Gesetz von Weber. So stellt das Büchlein einen anregenden die naturwissenschaftliche Allgemeinbildung fördernden Lesestoff dar. F. Jüttner.

Einführung in die Maxwellsche Theorie der Elektrizität und des Magnetismus. Von **Clemens Schaefer.** 2. vermehrte und verbesserte Auflage. VI und 174 S. mit 33 Textfiguren (Sammlung mathematisch-physikalischer Lehrbücher, herausgegeben von E. Jahnke, Bd. 3). Verlag von B. G. Teubner, Leipzig und Berlin. 1922. Preis kart. 75 Mk.

Das soeben in zweiter Auflage erschienene kleine Buch, dessen erste Auflage 1908 veröffentlicht wurde, zeichnet sich dadurch aus, daß es in sehr knapper Form und mit nur sehr einfachen mathematischen Mitteln die Maxwellsche Theorie der Elektrizität entwickelt. So bildet es für den Studenten eine sehr geeignete Einführung, die ihn auf das schwierigere Studium der großen Werke vorbereitet. Sehr zu begrüßen ist es, daß in der neuen Auflage die Grundbegriffe der Vektoranalysis eingeführt worden sind und die Hauptgleichungen in doppelter Form, kartesisch und vektoriell, geschrieben werden. Ferner hat der sachliche Inhalt einige kleinere Erweiterungen erfahren. So wird das flüssig und gefällig geschriebene kleine Werk auch in seiner neuen Bearbeitung dem Hochschulunterricht seine wertvollen Dienste erweisen. F. Jüttner.

Fortschritte der Quantentheorie. Von Dr. **A. Landé,** Privatdozent an der Universität Frankfurt a. M. Band V der Naturwissenschaftlichen Reihe der Wissenschaftlichen Forschungsberichte, herausgegeben von Dr. R. E. Liesegang, Frankfurt a. M. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden u. Leipzig 1922. 91 S. geh. M. 30.

Das von einem hervorragenden Fachmann geschriebene Büchlein behandelt die Fortschritte auf den verschiedenen Gebieten der Quantentheorie von etwa 1913 bis 1921. Nicht berücksichtigt ist mit Absicht die schon vor dem Kriege zur Abrundung gelangte Quantentheorie der festen Körper. Der Inhalt umfaßt folgende Hauptabschnitte:

I. Allgemeine Quantelungsmethoden. II. Das Wasserstoffatom nach der Separationsmethode. III. Systeme mit mehreren Elektronen. IV. Das Korrespondenzprinzip. V. Die Bandenspektren. VI. Störung durch äußere Felder (Stark- und Zeeman-Effekt). VII. Chemische Konstante der Gase. VIII. Bohrs Quantentheorie der Linienspektra (Teil I u. II).

Die Art der Darstellung der reichhaltigen mathematischen Überlegungen ist knapp und kurz, was dem Nichtfachmann das Verständnis der sicherlich nicht einfachen Materie erschwert. Doch würde eine breitere Darstellung bei der Fülle des in dem Rahmen des Büchleins unterzubringenden Materials dem Verfasser wohl kaum möglich gewesen sein. Sehr zu begrüßen sind deshalb die am Schluß der einzelnen Kapitel angegebenen Literaturstellen, die ein Nachlesen der Originalliteratur vom Studium des Büchleins aus ermöglichen.

Von besonderer Wichtigkeit für den auch die Theorie nicht vernachlässigenden Chemiker ist Abschnitt VII, in dem ein von Brody angegebener Weg zur quantentheoretischen Bestimmung der für die Berechnung von Gleichgewichten bedeutungsvollen chemischen Konstanten zunächst einatomischer Gase mitgeteilt wird, ein Verfahren, dem fürderhin neben der gewöhnlichen Bestimmung aus den Dampfdrucken nicht allein theoretische Bedeutung zukommen wird. Von großem Interesse für den Chemiker sind auch die Abschnitte I, II u. V, auch III, an dessen Ausarbeitung der Verfasser mit Originalarbeiten großen Anteil hat. Letzteres gilt ebenfalls von Abschnitt VI, der aber mit IV und dem größten Abschnitt VIII zusammen wohl nur den Chemiker zum Studium veranlassen wird, der sich besonders für diese noch in lebhafter Entwicklung befindlichen physikalischen Fragen interessiert, soweit ihm nicht das bekannte vorzügliche Sommerfeldsche Buch „Atombau und Spektrallinien" genügt. R. Fricke.

VORLESUNGEN ÜBER ELEKTROCHEMIE UND PHYSIKALISCHE CHEMIE AUF DEUTSCHSPRACHIGEN HOCHSCHULEN W.-S., 1922/23.

Freiburg (Universität). Friedrich: Physik der Elektro- und Strahlentherapie. — Anleitung zu selbständigen Arbeiten im radiologischen Institut. Königsberger: Quantentheorie. — Ergänzungen zur Quantentheorie (Kolloquium für Fortgeschrittene). — Meyer: Elektrochemie und Photochemie. — Physikalische Chemie für Mediziner. — Physikalisch-chem. Übungs-Praktikum. — Selbständige physikalisch-chem. Arbeiten.

Kiel (Universität). Preuner: Physikalisch-chem. Praktikum. — Physikalisch-chem. Arbeitsmethoden.

Münster (Universität). Goerens und Strauß: Metallographie und Metallurgie des Eisens. — Ley: Elek-

trochemie mit Demonstrationen. — Physikalisch-chem. Praktikum. — Schenck: Grundzüge der org. Experimentalchemie. — Ausgewählte Kapitel der physikalischen Chemie. — Chem. Kolloquium. — Szivessy: Radioaktivität.

Zürich (Eidgen. Techn. Hochschule). Baur: Phys. Chemie II. — Repetitorium. — Allg. Elektrochemie. — Repetitorium. — Phys. chem. Praktikum. — Elektrochem. Praktikum. — Debye, Scherrer und Tank: Physik. Praktikum für Anfänger. — Niggli: Allgemeine Mineralogie. — Niggli mit Weber: Übungen am Polarisations-Mikroskop. — Treadwell: Analytische Chemie I (Einführung in die qualitative und quantitative Analyse). — Repetitorium. — Analytisches Praktikum.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Erster Vorsitzender: Geheimrat Prof. Dr. Bernthsen, Heidelberg, Kronprinzenstr. 12.
Zweiter Vorsitzender: Hofrat Prof. Dr. Dr.-Ing. h. c. F. Foerster, Dresden-A., Hohestraße 46.
Schatzmeister: Dr. Max Buchner, Hannover-Kleefeld, Schellingstraße 1.
Geschäftsführer: Privatdozent Dr. Fr. Hein, Leipzig, Talstraße 7, II.

Hauptversammlung 1922 zu Leipzig.

Die Tagung hat zur angesetzten Zeit (20. bis 22. September) stattgefunden und mußte wegen der großen Zahl von Vorträgen bis auf den Vormittag des 23. September ausgedehnt werden. Die Eröffnungssitzung war von über 750 Teilnehmern besucht. Von den geschäftlichen Beschlüssen sei hier mitgeteilt, daß Herr Geheimrat Prof. Dr. Bernthsen, Heidelberg, Kronprinzenstr. 12, an Stelle des ausscheidenden Herrn Geheimrat Prof. Dr. F. Foerster, Dresden, zum 1. Vorsitzenden, der letztere wie üblich zum 2. Vorsitzenden und Herr Direktor Dr. Max Buchner, Hannover-Kleefeld, Schellingstr. 1, wieder zum Schatzmeister gewählt wurden. An Stelle der ausscheidenden Ausschußmitglieder, der Herren Bosch, Hahn, Paul, Specketer wurden gewählt bzw. wiedergewählt die Herren Prof. Dr. O. Hahn, Berlin-Dahlem, Thielallee 63, Geheimrat Prof. Dr. Th. Paul, München, Barerstr. 48 II, Direktor Dr. Specketer, Griesheim a. M., und Prof. Dr. B. Strauß, Essen, bei Fr. Krupp, A.-G.

Gemäß § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen usw., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 31. Oktober einschließlich) zu erheben.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Nr. 1826. Schleußner, Dr., Frankfurt a. M.; durch F. Hein.
„ 1827. Flaschenträger, Dr., Leipzig, Physiologisch-Chem. Institut, Liebigstr. 16; durch F. Hein.
„ 1828. Lampe, Dr. Otto, Leipzig, Bismarckstr. 16; durch F. Hein.
„ 1829. Roka, Dr. Koloman, Konstanz, Eichhornstraße 23; durch F. Hein.
„ 1830. Veszi, G., Göttingen, Planckstr. 10 I; durch F. Hein.
„ 1831. Pollak, Dr. Friedrich, Assistent am I. Chem. Lab. der Universität Wien I, Falckstr. 1; durch Wegscheider.
„ 1832. Groß, Philipp, Hilfsassistent am I. Chem. Lab. der Universität Wien II, Taborstr. 24a; durch Wegscheider.
„ 1833. Petereit, Dr. Alfred, Berlin N 20, Turneyßerstraße 2 I; durch v. Wartenberg.
„ 1834. Canaris, Dr.-Ing. Karl, Generaldirektor der August Thyssen-Hütte, Gewerkschaft; durch F. Hein.
„ 1835. Liebknecht, Dr. Otto, Frankfurt a. M., Weißfrauenstr. 7—9; durch F. Hein.
„ 1836. Thamerns, Dipl.-Ing. Erich, Egeln, Bez. Magdeburg, Wiesenstr. 6; durch P. Dolch.
„ 1837. Müller, Dipl.-Ing. Rud., München, Ainmillerstraße 15 I r.; durch F. Hein.
„ 1838. Hellriegel, Wilhelm, cand. chem., Leipzig, Blumenstr. 8; durch W. Böttger.
„ 1839. Münch, Herbert, stud. chem., Leipzig-Gohlis, Gohliser Str., Kronenapotheke; durch E. Schubert.
„ 1840. Budde, Dr. Hans, Piesteritz, Coswiger Str. 97; durch M. Niemz.
„ 1841. Jost, Dr. Fritz, Piesteritz, Kolonie Süd; durch M. Niemz.
Nr. 1842. Schmid, Dr. Alfred, Basel, Pelikanweg 5; durch Fr. Fichter.
„ 1843. Gerhard, Paul, cand. chem., Göttingen, Kirchweg 24; durch Tammann.
„ 1844. Michaelis, Prof. Dr. med. L., Berlin W 50, Ansbacher Str. 24/25, z. Z. Nagoya, Japan, Biochem. Institut; durch Auerbach.
„ 1845. Dulk, Dr.-Ing. B., Urdenbach b. Düsseldorf; durch Firma Henkel & Co.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 1873. August Thyssen-Hütte, Gewerkschaft, Hamborn
„ 1874. Kalk, Wolfgang, Dipl.-Ing., Hannover, Bödeckerstr. 35.
„ 1875. Cederberg, Dr. W. Ivar, Berlin W 30, Landshuter Str. 16.
„ 1876. Meininger, Hermann, cand. chem., Leipzig, Poniatowskistr. 14 II.
„ 1877. Wemme, cand. chem., Tharandt, Julius-Vogt-Straße 86.
„ 1878. Bell, F. K., Johns Hopkins University, Department of Pharmacology, Baltimore, MD.
„ 1879. Dyes, Dr. W. A., Berlin-Wilmersdorf, Landhausstr. 9.
„ 1880. Danneel, R., stud. chem., Marburg a. d. Lahn, Barfüßerstr. 52.
„ 1881. Pohle, Dr. H., Hannover, Steinmetzstr. 20.
„ 1882. v. Steiger, Dr. A., Frankfurt a. M., Rheinstraße 21.
„ 1883. Weitz, Prof. Dr. E., Halle a. S., Wettinerstraße 30.
„ 1884. Centnerszwer, Prof. Dr. M., Riga, Latvijas Angstskola, Fizikalâs Kimijas Laboratorija.

Adressenänderungen.

Nr. 1841. Manegold, E., cand. chem., jetzt: Höxter-Weser, Lüttmasserstr. 20.
„ 1821. Kuhn, Dr. Alfred, jetzt: Leipzig, Crusiusstraße 12, II r.
„ 1362. Kanko, Prof. Dr. Yrjö, jetzt: Dorpat b. Post Mickwitz, Teichstr. 48, Estland.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Prof. Dr. Paul Askenasy, Karlsruhe (Baden). — Druck von Oscar Brandstetter, Leipzig
Verlag „Chemie“, Leipzig, Nürnberger Straße 48.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE
UND ANGEWANDTE PHYSIKALISCHE CHEMIE.

Z. f. Elektroch. Bd. **28.** 1. November 1922. Nr. (11) 21/22 (S. 427—482).

XXVII. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie, e. V.

am 21., 22. und 23. September 1922 in Leipzig.

GESCHÄFTLICHE SITZUNG.

Geheimrat Foerster: Ich eröffne hiermit die geschäftliche Sitzung unserer Tagung. Der Geschäftsbericht liegt in Ihren Händen. Ich gebe zunächst das Wort dem Herrn Geschäftsführer, dem dann der Herr Schatzmeister folgen soll.

Dr. Hein: Dem gedruckten Geschäftsbericht ist nicht viel hinzuzufügen. Ich habe das erste Mal die Ehre, Ihnen hier Bericht zu erstatten, nachdem Herr Professor Dr. Wagner, der die Geschäfte der Gesellschaft lange Zeit hindurch in so vorzüglicher Weise geführt hatte, infolge Erkrankung sein Amt niederlegen mußte. Da ich naturgemäß noch keine langjährigen Erfahrungen in diesen Angelegenheiten besitze, bitte ich um Nachsicht für irgendwelche Fehler, die evtl. gemacht wurden und die unvermeidlich sind beim Antritt einer neuen Stelle. Ich möchte nur noch auf einen Punkt hinweisen und das ist die Erleichterung beim Bezug von anderen Zeitschriften für unsere Mitglieder. Es ist ein Abkommen 1. mit dem Verlag „Leopold Voß" bezügl. der Zeitschrift f. anorg. Chemie, 2. mit der „Akademischen Verlagsgesellschaft" bezügl. der Zeitschrift f. physik. Chemie getroffen worden derart, daß die Herren, welche die betreffenden Zeitschriften beziehen wollen, sich direkt an den betreffenden Verlag wenden unter Hinweis auf Ihre Mitgliedschaft, worauf derselbe umgehend die Zustellung (evtl. per Nachnahme) veranlassen wird. Diese Regelung ermöglicht eine wesentlich schnellere Belieferung und auch eine erhebliche Erleichterung des gesamten Geschäftsganges.

Dr. Buchner: Ich möchte zunächst erwähnen, daß wir das Gesellschaftsverhältnis mit der Verlagsbuchhandlung Knapp in Halle lösten, um alleinige Eigentümer unserer Zeitschrift, der Zeitschrift für Elektrochemie zu werden. Dazu bewogen uns eine Reihe Gründe, so die Erwägung, daß wir einerseits durch den Alleinbesitz überhaupt eine größere Handlungsfreiheit, andererseits auch nicht unerhebliche wirtschaftliche Vorteile erlangten, die wir im Interesse unserer Mitglieder erstreben mußten. Die Verhandlungen mit der Firma Knapp wegen Auflösung des Vertrages erstreckten sich auf einen längeren Zeitraum, wurden gegenseitig mit aller Objektivität geführt und kamen schließlich zu einem beide Parteien befriedigenden Ergebnis. Der Verlag Knapp hätte auf Grund des Vertrages M. 15000,— im Falle der Lösung desselben zu fordern gehabt. In Anbetracht der Geldentwertung wäre es aber unbillig gewesen, den Verlag mit dieser geringen Summe abzufinden. Wir einigten uns schließlich auf eine Ablösungssumme von M. 40000,—, zwar fast dreimal soviel, wie der Vertrag vorsah, aber in Anbetracht der fortschreitenden Geldentwertung doch noch eine angemessene Summe. Die Einigung ist als ein glücklicher Abschluß der langen freundschaftlichen Beziehungen zwischen der Firma Knapp und unserer Gesellschaft zu betrachten. Dadurch wurde uns der Weg zum Verlag Chemie geebnet, bei dem jetzt unsere Zeitschrift erscheint unter Wahrung unseres Alleineigentums.

Ich glaube, die Bedeutung des Verlags Chemie und seine Gründung durch die Deutsche Chemische Gesellschaft, den Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands und den Verein deutscher Chemiker als bekannt voraussetzen zu dürfen. Aber nicht vergessen möchte ich zu erwähnen, daß sich bei der Überführung unserer Zeitschrift an den Verlag Chemie das frühere Mitglied unseres ständigen Ausschusses, Herr Professor Lepsius in Berlin und Herr Verlagsbuchhändler Degener, der verdienstvolle Leiter des Verlages Chemie, große Verdienste erworben haben.

Die Mittel zur Abfindung der Firma Knapp konnten durch unseren Anteil am Reingewinn 1921 aufgebracht werden, der etwas mehr als M. 90000,— betrug, ebenso die Abfindung von M. 2000,— für Ansprüche dieser Firma an Valuta-Mehrergebnissen.

Ich stelle noch die erfreuliche Tatsache fest, daß wir imstande sind, aus Abonnements ausländischer Bezieher so viel Erübrigungen zu machen, um dadurch unseren Mitgliedern billig die Zeitschrift zu liefern. Dadurch konnte für 1922 die Zeitschrift für unsere deutschen Mitglieder um den Preis von M. 80,— geliefert werden.

Wir sind übrigens diejenige wissenschaftliche Vereinigung, die ihre Zeitschrift am allerbilligsten abgibt. Im kommenden Jahre ändert sich natürlich das Verhältnis. Der Ihnen vorliegende Voranschlag ist mit M. 75000,— Einnahmen und M. 85000,— Ausgaben bereits im April dieses Jahres gemacht

54

worden. Damals stand der Dollar wohl ca. 300, heute steht er 1500, das konnte der ständige Ausschuß, der diese Zusammenstellung damals machte, nicht ahnen. Dazu kommen noch die erhöhten Ausgaben für Bürokosten usw. Wir werden wahrscheinlich für 1923 an Stelle von M. 75,000,— M. 220000,— setzen müssen. Da wir nur etwa 600 inländische Mitglieder besitzen, würden, wenn wir den Beitrag auf M. 200,— festsetzen würden, erst M. 120000,— erhalten. Sie sehen also, daß wir auf die ausländischen Bezieher unserer Zeitung angewiesen sind. Wenn es uns gelungen ist, Ihnen eine so umfangreiche wissenschaftliche Zeitschrift in die Hand zu geben, so verdanken wir das nur den Valutaeinnahmen.

Ich möchte nun zunächst bitten, daß der Antrag, den Vereinsbeitrag auf M. 200,— festzusetzen, zur Abstimmung gestellt wird und daß uns auch Vollmacht erteilt wird, nach Maßgabe der Geldentwertung diesen Beitrag weiter zu erhöhen. Daß wir davon sehr vorsichtig Gebrauch machen, dessen können Sie versichert sein, aber es können Zustände eintreten, die wir nicht voraussehen können. Wir werden aber stets bestrebt sein durch Valutagewinne, die wir machen, die Beiträge möglichst niederzuhalten. Andererseits können wir aber auch mit Rücksicht auf die ausländischen Bezieher die Beiträge nicht zu niedrig halten. Ich bitte Sie also, sich zu äußern, ob Sie mit der Erhöhung des Beitrags auf M. 200,— einverstanden sind.

Geheimrat Foerster: Das Wort wird nicht verlangt, und ich nehme an, daß Sie alle mit der Beitragserhöhung einverstanden sind, und daß Sie auch dem engeren Ausschuß Vollmacht erteilen, im Bedarfsfalle im Laufe dieses Jahres den Beitrag noch über M. 200,— hinaus zu steigern. Sie sind wohl auch alle davon überzeugt, daß der engere Ausschuß mit einer solchen Vollmacht vorsichtig umgeht, denn er hat bisher den Beitrag nicht erhöht, obwohl ihm auch voriges Jahr Vollmacht dazu erteilt war.

Dr. Buchner: Das Effektenkonto hat sich erhöht von M. 61500,— auf M. 101500,—, was dadurch ermöglicht wurde, daß wir aus den Einnahmen Gelder anlegen konnten. Wir haben auch mit dem „Verlag Chemie" ein Abkommen getroffen, daß wir diesem die Mittel zur Verfügung stellen, wenn er billiges Papier einkaufen kann, was uns wieder zugute kommt. Der Mitgliederbestand beträgt 616, dazu Nichtmitglieder 124, sind 740, im ganzen 1339 Mitglieder. Es wurden im vergangenen Jahre an Zeitschriften 1500 Exemplare gedruckt. Da sich aber der Bestand an Mitgliedern erhöht hat, ist es erforderlich, daß auch die Zeitung in einer höheren Auflage erscheint. Diese Frage ist auch in der gestrigen Sitzung des ständigen Ausschusses behandelt worden und man ist zu dem Ergebnis gekommen, die Zeitung in einer Auflage von 1800 Stück zu drucken. Ich bitte um Ihr Einverständnis damit. In dieser Mehrausgabe liegt noch eine gewisse Reserve insofern, daß alte Jahrgänge verkauft werden, die auch einen erheblichen Teil Geld einbringen. Es ist das immer noch eine Kapitalanlage, wenn wir auch teuereres Papier einkaufen müssen.

Geheimrat Foerster: Sind Sie mit der Maßnahme des engeren Ausschusses einverstanden, daß 1800 Exemplare künftighin gedruckt werden sollen? Es erhebt sich kein Widerspruch, Sie sind also einverstanden.

Dr. Hein: (verliest den Bericht der Rechnungsprüfer, derselbe ist brieflich eingegangen).

Geheimrat Foerster: Sie haben den Bericht der Rechnungsprüfer gehört. Ich richte die Frage an Sie, ob Sie darauf dem Schatzmeister für das vergangene Rechnungsjahr Entlastung erteilen. (Zustimmung.)

Ich möchte nun meinerseits, und ich glaube im Namen aller zu sprechen, dem Herrn Schatzmeister für die außerordentliche große Arbeit, die er in diesem Jahre geleistet hat, den besten Dank aussprechen. Ich erinnere dabei nur an die Verhandlungen, die haben geführt werden müssen wegen der Änderung im Eigentumsverhältnis der Zeitung. Gerade in dieser Angelegenheit ist eine gewaltige Arbeit vom Herrn Schatzmeister in diesem Jahre geleistet worden und dafür, daß er diese auf sich genommen und so erfolgreich durchgeführt hat, möchte ich ihm in Ihrem Namen den Dank aussprechen. (Beifall.)

Wir haben nun für das neue Jahr Rechnungsprüfer zu wählen. Ich schlage Ihnen vor, die Herren, die sich nun schon mehrere Jahre hierin so ausgezeichnet bewährt haben, wiederzuwählen. Es sind die Herren Erlwein, Lessing, Weil und Wolf-Müller. Die Herren sind, soweit sie anwesend sind, wie ich sehe, einverstanden. Wir danken ihnen für die große Mühewaltung ebenso herzlich wie im vergangenen Jahre.

Wir kommen nun zu dem nächsten Punkt unserer Tagesordnung, den Neuwahlen. Meine Amtsdauer ist abgelaufen, und es handelt sich nun darum, für die nächsten 2 Jahre einen neuen Vorsitzenden zu wählen. Es ist immer Brauch gewesen in der Bunsen-Gesellschaft, daß das Amt des Vorsitzenden abgewechselt hat zwischen Herren, die an Hochschulen lehren und solchen, die in der Technik tätig sind. Es ist jetzt notwendig, einen Herrn, der mit der Technik in enger Berührung steht, an die Spitze der Gesellschaft zu stellen. Als solchen erlaubt sich der engere Ausschuß Ihnen Herrn Geheimrat Professor Dr. Bernthsen vorzuschlagen, der Jahrzehnte hindurch bei der Badischen Anilin- und Sodafabrik tätig war und stets ein lebhaftes Interesse für die Entwicklung unserer Wissenschaft in dieser Gesellschaft betätigt hat. (Beifall.) Sie sehen (zu Herrn Bernthsen gewendet), daß unser Antrag Zustimmung findet. Ich gestatte mir deshalb die Frage an Sie zu richten, ob Sie geneigt sind, die Wahl anzunehmen.



Geheimrat Bernthsen: Meine sehr geehrten Herren! Als die Frage an mich herantrat, ob ich eine etwa auf mich fallende Wahl zu Ihrem 1. Vorsitzenden annehmen solle, hegte ich lebhaften Zweifel, ob die beabsichtigte Wahl auch eine angemessene sei. Wenn Sie, die Spezial-Sachverständigen auf dem Gebiet der physikalischen Chemie, sich einen Vorsitzenden wählen wollten, dessen Arbeitsgebiet dieser Zweig der Chemie nicht ist, so ist mir das anfänglich ebenso zweckmäßig vorgekommen, als wenn ein Herrscher seinen Kanzler aus dem Kreis der Generäle statt der Diplomaten wählte. Ich habe mir aber überlegt, daß es in Ihrem Verein üblich ist, daß die Vorsitzenden abwechselnd aus dem Kreis der Wissenschaft und dem der Technik gewählt werden, und so fasse ich die Wahl, die Sie so liebenswürdig sind, auf mich zu treffen, als Huldigung der Gesellschaft gegenüber der chemischen Technik auf und als ein Anerkenntnis dafür, daß Technik und Wissenschaft vom gleichen wissenschaftlichen Geist durchdrungen sind. Speziell bei uns im deutschen Vaterlande ist ja die Tätigkeit der Technik außerordentlich enge mit Wissenschaft durchsetzt. Und so danke ich, der ich in Ihren Kreisen ja als früheres Ausschußmitglied kein Fremdling bin, Ihnen für das mir entgegengebrachte Vertrauen. Ich rechne darauf, seitens Ihres wissenschaftlichen Ausschusses wirksame Unterstützung zu finden, und werde mich andrerseits nach seinem Rat richten, ähnlich wie sich das in einem republikanischen Staatsgebäude geziemt. Nochmals verbindlichsten Dank. (Beifall.)

Geheimrat Foerster: Auch die übrigen Mitglieder des Vorstandes sind neu zu wählen. Es ist üblich, daß der bisherige erste Vorsitzende die Stelle des zweiten Vorsitzenden übernimmt; ich schlage daher der Kürze wegen mich selbst zum zweiten Vorsitzenden vor. Daß wir unseren Schatzmeister beibehalten, ist wohl selbstverständlich. (Zustimmung.) Damit sind auch diese Wahlen vollzogen. Von den Mitgliedern des ständigen Ausschusses scheiden aus die Herren Paul, Specketer, Bosch und Hahn. Von diesen sind die Herren Paul, Specketer und Hahn wieder wählbar. Diese Herren sind noch nicht lange im engeren Ausschuß und mit Rücksicht auf das große Interesse, das diese Herren gezeigt haben, und mit Rücksicht auf die Kontinuität in der Führung unserer Gesellschaft schlagen wir die Wiederwahl dieser drei Herren vor. (Beifall.) Sie sind also einverstanden. Herr Hahn nimmt, wie ich sehe, an. Gleiches gilt von Herrn Paul, Herr Specketer ist durch Krankheit verhindert, da zu sein und wird schriftlich gefragt werden. An Stelle des Herrn Bosch ist nun ein anderer Herr zu wählen, natürlich ein Herr aus der Technik. Wir schlagen Ihnen als Nachfolger Herrn Professor Dr. Strauß dazu vor. (Bravo.) Es erhebt sich kein Widerspruch, also ist der Vorschlag angenommen.

Damit bleibt uns nun nur noch der letzte Teil unserer Tagesordnung. Ich habe diesen Teil in unserer gestrigen Hauptversammlung bereits vorweggenommen; die Wahl unseres früheren Geschäftsführers Professor Dr. Wagner zum Ehrenmitglied. Sie haben dem bereits gestern zugestimmt, doch ich möchte aller Form genügen und diese Angelegenheit hier auf unserer geschäftlichen Sitzung nochmals zur Sprache bringen in der Annahme, daß Sie Ihre gestrige Zustimmung bestätigen. (Beifall.)

Nun haben wir noch Zeit und Ort der nächsten Hauptversammlung zu besprechen. Bei der Ungewißheit unserer äußeren Verhältnisse ist es nicht möglich, hier bestimmte Vorschläge zu machen. Der engere Ausschuß ist der Meinung, daß es wieder erwünscht ist, die Hauptversammlung in der Mitte Deutschlands abzuhalten, damit die Reisekosten mit möglichster Gleichmäßigkeit für alle auf ein tunlich geringes Maß beschränkt werden. In früheren Jahren hat die Bunsen-Gesellschaft immer in der Zeit vom Himmelfahrtstage bis zum kommenden Sonntage ihre Hauptversammlung abgehalten, und das hat sich stets gut bewährt. Der engere Ausschuß ist der Meinung, daß es an der Zeit sei, zu diesem Gebrauch wieder zurückzukehren. Freilich kann auch hierüber etwas Bestimmtes noch nicht festgesetzt werden. Wir möchten aber die Hauptversammlung über diese beiden Punkte um ihre Meinung fragen. Wer wünscht das Wort dazu? Es wird nicht gewünscht, dann ist also anzunehmen, daß die Hauptversammlung mit der Richtung der Vorschläge des engeren Ausschusses einverstanden ist.

Ich möchte nun fragen, ob sonst noch jemand das Wort in einer geschäftlichen Angelegenheit wünscht. Es ist nicht der Fall. Dann schließe ich unsere geschäftliche Sitzung und wir können in unserer wissenschaftlichen Tagung fortfahren.

BERICHT DES VORSTANDES FÜR DIE XXVII. HAUPTVERSAMMLUNG IN LEIPZIG.

Abgeschlossen am 20. September 1922.

Mitgliederstand: Der durch den Tod des Geh. Reg.-Rates v. Böttinger bedingte Wechsel im Schatzmeisteramt und ebenso das in diesem Berichtsjahr erfolgte Ausscheiden des bewährten Geschäftsführers Prof. Dr. Julius Wagner haben es leider mit sich gebracht, daß wir auch diesmal nicht in der Lage sind, genauen Bericht über den derzeitigen Mitgliederstand zu erstatten. Wie schon im Vorjahr erwähnt, ist es insbesondere schwierig, festzustellen, wieviel Mitglieder im Auslande ihre durch den Krieg unterbrochene Mitgliedschaft weiter fortführen. Mit der Streichung der über eine zu lange Zeit mit ihren Zahlungen im Rückstande befindlichen Mitglieder ist bereits

begonnen worden, indessen konnten die Arbeiten aus obengenannten Gründen nicht zum Abschlusse gebracht werden. Unter Berücksichtigung der definitiv ermittelten Abgänge zählten wir bis Mitte August 1922 buchmäßig über 950 Mitglieder, wovon 4 Ehrenmitglieder, 16 lebenslängliche Mitglieder sind. Die Ausgabe eines Mitgliederverzeichnisses konnte aus genannten Gründen bisher auch nicht erfolgen, ist aber, falls es die Finanzen gestatten sollten, für das nächste Geschäftsjahr in Aussicht genommen.

Durch den Tod verlor die Gesellschaft wiederum eine größere Zahl von Mitgliedern. Bekannt wurde der Tod folgender Mitglieder: Direktor R. Brandeis-Aussig, Prof. Dr. G. Ciamician-Bologna, Prof. Dr. Erich Ebler-Frankfurt, Prof. Dr. Ph. Guye-Genf, Kommerzienrat Dr. Erich Kunheim-Berlin, Geh. Hofrat Prof. Dr. Alexander Naumann-Gießen, Reichsminister Dr. W. Rathenau-Berlin, Prof. Dr. Joseph W. Richards, Departement of Metallurgy in South-Bethlehem, Prof. Dr. Konrad Schaefer-Leipzig, Prof. Dr. W. Wislicenus-Tübingen.

Ehrungen von Mitgliedern: Auf der Hauptversammlung 1921 wurde Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Tammann-Göttingen die Bunsen-Medaille verliehen, des weiteren wurde während des Berichtsjahres Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Walter Nernst durch den Nobelpreis für Chemie für 1920 ausgezeichnet. Prof. Dr. Ph. Guye-Genf erhielt die Davy-Medaille.

Zeitschrift: Bei dem Vereinsorgan, der Zeitschrift für Elektrochemie, ist im Berichtsjahr infofern eine einschneidende Änderung erfolgt, als seit dem 1. Januar 1922 die Zeitschrift, die bis dahin der Verlagsfirma Wilhelm Knapp in Halle-Saale und der Deutschen Bunsen-Gesellschaft gemeinsam gehörte, alleiniges Eigentum der Gesellschaft wurde, und diese den Verlag Chemie mit der Herausgabe und dem Vertrieb der Zeitschrift betraute. Der Übergang an diesen Verlag, in dem schon die von der Deutschen Chemischen Gesellschaft, dem Verein Deutscher Chemiker und dem Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands herausgegebenen Zeitschriften erscheinen, war erstens aus wirtschaftlichen Gründen und weiterhin zwecks einheitlicherer und übersichtlicherer Organisation eine Notwendigkeit. Wie aus dem Rechnungsbericht hervorgeht, hat die Ablösung vom Verlag Wilhelm Knapp der Gesellschaft den Betrag von M. 40000 gekostet.

Mitgliedsbeitrag: Die andauernde Geldentwertung hatte es mit sich gebracht, daß auch in diesem Jahre der Mitgliedsbeitrag erhöht werden mußte, und zwar von 50,– auf vorläufig 80,— M., eine Erhöhung, die angesichts der rapiden Valutaverschlechterung als außerordentlich geringfügig anzusprechen ist und zweifellos für das kommende Jahr in weit stärkerem Maße vorgenommen werden muß. Näheres wird in der geschäftlichen Sitzung bekanntgegeben.

Sitzung des ständigen Ausschusses: In der Berichtszeit tagte zuerst der von der Hauptversammlung 1921 (Jena) eingesetzte Zeitschriftenausschuß am 16. Nov. 1921 in Leipzig, in welcher Sitzung der Verlagswechsel beschlossen wurde. Des weiteren fanden Sitzungen des ständigen Ausschusses am 30. April und am 20. Sept. 1922 in Leipzig statt.

Ständiger Ausschuß: Die auf der Hauptversammlung in Jena gewählten Mitglieder, die Herren Biltz-Hannover, Hilpert-Berlin, Koelichen-Leopoldshall, Erich Müller-Dresden, Pfleger-Frankfurt, v. Wartenberg-Danzig, haben die Wahl angenommen. Es besteht also zur Zeit der Ständige Ausschuß aus folgenden Herren: Foerster-Dresden, Elbs-Gießen, Buchner-Hannover, Paul-München, Specketer-Griesheim, Harries-Berlin, Bosch-Ludwigshafen, Hahn-Berlin, Hilpert-Berlin, Biltz-Hannover, Koelichen-Leopoldshall, Erich Müller-Dresden, Pfleger-Frankfurt, v. Wartenberg-Danzig; ferner als ständigen Mitgliedern den Herren: Ostwald-Großbothen, Nernst-Berlin, Le Blanc-Leipzig, Goldschmidt-Berlin. Nach den neuen Satzungen [vgl. Z.El.Ch. **26**, 214 (1920)] scheiden mit der Hauptversammlung 1922 aus die Herren: Paul, Specketer, Bosch, Hahn. Hiervon sind wieder wählbar: Paul, Specketer, Hahn. Da z. Z. von den durch die Hauptversammlung besetzbaren 16 Stellen nur 14 besetzt sind, ist die Möglichkeit vorhanden, außer den Ersatzwahlen noch zwei weitere Zuwahlen vorzunehmen.

Vorstand. Nach den neuen Satzungen läuft mit der Hauptversammlung 1922 die Amtszeit des 1. Vorsitzenden, Herrn Geh. Rat Foerster, ab. Durch die Hauptversammlung 1921 wurde Herr Direktor Dr. Buchner-Hannover definitiv zum Schatzmeister erwählt.

Am 1. April d. J. hat der bisherige Geschäftsführer, Herr Prof. Dr. Julius Wagner, sich genötigt gesehen, mit Rücksicht auf seinen Gesundheitszustand sein Amt niederzulegen. Fast solange wie die Bunsen-Gesellschaft besteht, länger als 25 Jahre, hat Herr Prof. Dr. Wagner ihre Geschäfte geführt. Sein Wirken ist auf das engste mit der Entwicklung und dem Emporblühen der Gesellschaft verknüpft, deren Tradition er verkörperte und deren Förderung ihm über alles ging. Mit großem Bedauern und tiefen Gefühlen des Dankes für seine aufopfernde Hingabe an seine Pflichten als Geschäftsführer der Gesellschaft nahm der Vorstand von seinem Entschluß Kenntnis. Die Bekanntgabe von Herrn Prof. Dr. Wagners Amtsniederlegung erfolgte im Maiheft dieser Zeitschrift, bei welcher Gelegenheit ihm nochmals für seine unvergeßlichen Verdienste um die Gesellschaft der herzlichste Dank ausgesprochen wurde.

Zum Nachfolger wurde Herr Privatdozent Dr. Franz Hein-Leipzig, Talstr. 7, ernannt, nachdem derselbe wegen Erkrankung des Herrn Prof. Dr. Wagner schon ein halbes Jahr zuvor vertretungsweise die Geschäftsführung übernommen hatte.

Rechnungsprüfer: Von der Hauptversammlung 1922 waren als Rechnungsprüfer wiedergewählt worden die Herren: Erlwein-Berlin, Lessing-Nürnberg, Weil-Essen und Wolf Müller-Leverkusen.

Hauptversammlung 1923: Über diese Hauptversammlung hat die diesjährige Tagung zu entscheiden. Entsprechende Vorschläge werden voraussichtlich durch den ständigen Ausschuß gemacht werden können.

Maßeinheiten-Ausschuß: Eine Sitzung des Ausschusses hat nicht stattgefunden; die Formelliste unserer Gesellschaft [vgl. Z.El.Ch. **24**, 39/40 (1918), **25**, 24 (1919) u. **26**, 47/48 (1920)] kann noch gegen Einsendung von M. 2,— für 5 Stück von der Geschäftsstelle bezogen werden.

Ausschuß für Einheiten und Formelzeichen: Die Arbeiten des Ausschusses sind fortgesetzt worden und der A.E.F. hat in seiner Sitzung vom 26. Nov. 1921 nach satzungsgemäßer Beratung u. a. den Entwurf XVII Normaltemperatur angenommen und den Beschluß als Satz VII: Normaltemperatur in der Z.El.Ch. **28**, 254 mitgeteilt.

Abhandlungen: Eine neue Abhandlung ist während der Berichtszeit nicht erschienen. Das Verzeichnis der erschienenen Abhandlungen nebst den jeweils gültigen Preisen findet sich auf dem roten Umschlag der Zeitschrifthefte.

Potentialsammlung: Die erste Ergänzung zur Potentialsammlung ist im Jahre 1915 als Abhandlung 8 der Deutschen Bunsen-Gesellschaft erschienen und umfaßt 60 Seiten. Der Preis beträgt jetzt für Mitglieder 3 M., für Nichtmitglieder 6 M. und 1,20 M. Sortimentszuschlag.

Damit in Zukunft eine möglichst einheitliche Darstellung der Potentialmessungen erfolgt, ist eine Mitteilung an die einzelnen Redaktionen versandt und sind diese gebeten worden, bei der Korrektur von Abhandlungen diese Mitteilungen, soweit sie in Betracht kommen, beizulegen. (Vgl. Z.El.Ch. **27**, 537.)

Internationale physiko-chemische Symbole: Der Bericht über eine im Mai 1914 abgehaltene internationale Sitzung, der im diesjährigen Aprilheft des Journal of the chemical Society auf Veranlassung des Rates dieser Gesellschaft abgedruckt wurde, ist mit Genehmigung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft in deutscher Übersetzung in der Z.El.Ch. **27**, 527 zur Kenntnis der Leser gebracht worden.

Bunsenwerke: Die von der Gesellschaft herausgegebenen Werke Robert Bunsens können nach wie vor von den Mitgliedern zum Preise von 32 Mk. statt 50 Mk., aber nur noch broschiert, bezogen werden, für Verpackung und Porto berechnet die Verlagsbuchhandlung den Betrag von 3,60 Mk. Die Bestellung ist zukünftig an die Schatzmeisterei, Hannover-Kleefeld, Schellingstr. 1 zu richten, Postscheckkonto Nr. 35334 Direktor Dr. Max Buchner.

Generalregister zu Band 1 bis 10 der Z.El.Ch.: Das Generalregister liegt nunmehr vollständig vor und umfaßt Namen-, Sach- und Patentnummer-Verzeichnis. Es kann vom Verlag „Chemie" Leipzig, Nürnberger Str. 48, I, zum Preise von Mk. 30.— für Mitglieder und zum Preise von Mk. 50.— für Nichtmitglieder bezogen werden.

Erleichterung beim Bezug von Zeitschriften: Die Deutsche Bunsen-Gesellschaft macht ihre Mitglieder darauf aufmerksam, daß die „Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie" weiterhin zu einem Vorzugspreise bezogen werden kann. Dieser beträgt für Mitglieder in einem übervalutigen Lande, Belgien, England, Frankreich, Holland, Italien, Schweiz, Skandinavien, Tschecho-Slowakei, U. S. A. usw., bis auf weiteres Mk. 1000.— für den Band, für deutsche Mitglieder, bzw. solche die in einem untervalutigen Lande leben und die Zeitschrift weder unmittelbar noch mittelbar in ein übervalutiges Land gelangen lassen, für Band 123 und Folge bis auf weiteres Mk. 200.—.

Durch neue Vereinbarungen mit der Verlagsbuchhandlung Leopold Voß, Leipzig, Dörrienstr. 16, ist eine Erleichterung für die Gesellschaft erzielt worden, indem die Beträge für das Abonnement nicht mehr durch Vermittelung der Bunsen-Gesellschaft, sondern unmittelbar an den Verlag unter Angabe der Mitgliedsnummer einzuzahlen sind. Auf diese Weise wird vor allen Dingen eine Beschleunigung in der Zustellung der Zeitschrift erreicht werden.

Im gleichen Sinne ist eine Vereinbarung mit der Akademischen Verlags-Gesellschaft m. b. H., Leipzig, Markgrafenstr. 6, für die „Zeitschrift für physikalische Chemie" getroffen worden. Für diese beträgt der Vorzugspreis für deutsche Mitglieder, bzw. solche, die im untervalutigen Auslande leben und die Zeitschrift weder unmittelbar noch mittelbar in ein obervalutiges Land gelangen lassen, für Band 101 und Folge bis auf weiteres Mk. 90.— für den Band, für Mitglieder in einem übervalutigen Lande, Belgien, England, Frankreich, Holland, Italien, Schweiz, Skandinavien, Tschecho-Slowakei, U. S. A. usw., bis auf weiteres Mk. 380.—. (Jubiläumsband 100 kostet Mk. 112,50.)

Die Bestellung hat hier ebenso wie bei der Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie unmittelbar beim Verlage zu erfolgen, siehe oben den diesbezüglichen Absatz für den Bezug der Zeitschrift für anorganische Chemie.

Postscheckkonto: Infolge des Schatzmeisterwechsels hat die Bezeichnung wiederum eine Änderung erfahren; sie lautet jetzt Postscheck

konto Nr. 35334, Postscheckamt Hannover, Direktor Dr. Max Buchner, Schatzmeister der Deutschen Bunsen-Gesellschaft f. angew. phys. Chemie.

Zahlungen für die Gesellschaft sind durchweg auf das vorstehende Postscheckkonto zu entrichten. Zahlungen an die Geschäftsstelle führen stets zu Verzögerungen hinsichtlich der Bestellung. Ausgenommen sind die Zahlungen für die Formelliste.

Anzeigenteil der Zeitschrift: Auch in diesem Jahre bitten wir unsere Mitglieder dringend, den Anzeigenteil der Zeitschrift durch Überweisung von Aufträgen zu unterstützen. Die Bedingungen werden durch den Verlag Chemie Leipzig, Nürnberger Str. 48, auf Anfrage mitgeteilt.

Verkehr mit anderen Gesellschaften: In der Berichtszeit wurde der freundschaftliche Verkehr mit anderen Gesellschaften fortgesetzt.

Haber-Preis: Auf den von Herrn Geh. Rat Haber gestifteten Preis von Mk. 5000.— für eine Aufgabe aus dem Gebiete der anorganisch-chemischen Technologie (vgl. das von der Deutschen Bunsen-Gesellschaft erlassene Preisausschreiben vom Jahre 1920 Z.El.Ch. **26**, 251) war keine Bewerbung eingegangen.

Die Preisrichter haben deshalb von ihrer im Preisausschreiben ausgesprochenen Befugnis Gebrauch gemacht, den Preis auch ohne Bewerbung einer deutschen Arbeit zuzuwenden, die zwischen dem 22. April 1920 und dem 31. Dezember 1921 im Druck erschienen ist. Sie haben einstimmig beschlossen, den Preis

Herrn Prof. Dr. E. Terres in Stettin

für seine im vorgenannten Zeitraume veröffentlichten, an der Technischen Hochschule Karlsruhe ausgeführten Experimentaluntersuchungen auf dem Gebiete der anorganisch-chemischen Technologie zu erteilen.

Van't Hoff-Stiftung: Wir machen auch hier darauf aufmerksam, daß aus einer van't Hoff-Stiftung Forscher auf dem Gebiete der reinen oder angewandten Chemie Stipendien erhalten können. Bewerbungen sind alljährlich vor dem 1. November einzureichen [vgl. Z.El.Ch. **27**, 377 (1921)].

Abrechnung über das Jahr 1921.

Gewinn- und Verlust-Konto.

Debet

An Zeitschrift-Abonnement 1921	M.	10713.—
„ Bürokosten	„	11053.44
„ Reisekosten	„	4445.40
„ Porti	„	1376.25
„ Drucksachen	„	877.10
„ Beitrag Verb. Techn. Wiss. Ver.	„	300.—
„ „ Ausschuß für Formelzeichen	„	169.65
„ „ Justus-Liebig-Gesellschaft	„	1000.—
„ Anwaltskosten	„	50.—
„ Beglaubigungskosten	„	19.80
„ Kosten für ein Guthaben	„	12.10
„ Postscheckgebühren	„	4.52
„ Depotspesen	„	62.50
„ zur Verfügung der Maßeinheiten-Komm. für die Fortführung der Potentialsammlung	„	250.—
	M.	30333.76
An Weniger-Zeitschrift-Gewinn 1920	„	2408.06
„ Abfindung für Zeitschrift-Ablösung	„	40000.—
„ Abfindung für Auslands-Exemplare	„	2000.—
„ Übertrag auf Zeitschrift-Res.-Konto für 1/2 Anteil an Zeitschrift-Gewinn 1921	„	90674.12
„ Überschuß in 1921	„	50022.60
	M.	215438.54

Kredit

Per Jahresbeiträge	M.	33975.—
„ außerordentliche Beiträge	„	500.—
„ Kursgewinn auf ausländische Beiträge in Goldmark	„	27735.21
„ Eintrittsgeld	„	370.—
„ Effekten-Zinsen	„	2394.—
„ Bank-Zinsen	„	1867.55
„ Überschuß aus der Zeitschr.-Besorg.	„	485.70
„ Portivergütungen	„	29.88
	M.	67357.34
„ Weniger-Zeitschr.-Abonnement 1920	„	5990.—
„ Übertrag der Rücklage für Valutaausgleich 1920	„	7009.02
	M.	80356.36
„ Übertrag auf Zeitschr.-Res.-Konto für Weniger-Zeitschrift-Gewinn 1920	„	2408.06
„ desgl. für Abfindung für Zeitschr.-Ablösung	„	40000.—
„ desgl. für Abfindung für Ausl.-Exempl.	„	2000.—
„ 1/2 Anteil an Zeitschr.-Gewinn 1921	„	90674.12
	M.	215438.54

Das Vermögen der Gesellschaft ergibt sich aus dem hierunter aufgeführten

Bilanz-Konto am 31. Dezember 1921.

Aktiva

An Kasse	M.	347.01
„ Postscheck-Konto Köln	„	157.96
„ „ Leipzig	„	60.—
„ Berg.-Märk. Bank Elberfeld	„	118585.—
„ Effekten zur Aufbewahrung bei der Berg.-Märk. Bank Elberfeld nom. 53500.— M. im Kurswerte von	„	43365.—
„ Konto für Erwerbung der Zeitschrift	„	15000.—
„ Mobilien	„	6.—
„ Wilh. Knapp, Halle a. d. S., unsere Restforderung aus 1/2 Anteil aus Zeitschr.-Gewinn	„	48739.17
	M.	226260.14

Passiva

Per Geheimrat v. Böttinger-Stiftung, Bunsen-Medaille-Restguthaben aus eingelösten Kupons			M. 1978.50
„ Geheimrat Haber-Fonds für Preisausschreiben			„ 5000.—
„ Zeitschr.-Res.-Konto	1914	M. 2375.—	
„ 1/2 Zeitschr.-Gewinn	1915	„ 1108.79	
„	1916	„ 2031.76	
„	1917	„ 1004.85	
„	1918	„ 492.96	
„	1919	„ 5029.20	
„	1920	„ 45990.95	
„	1921 Abfindung	„ 48674.12	„ 106707.63
„ Vortragskonto pro Diverse: Vortrag aus 1911 für Verwendung aus dem Dispositionsfonds M. 1000.—. Vortrag aus 1914 zur Verfügung der Maaßeinheiten-Komm. für die Fortführung der Pot.-Sammlung M. 250.—			
desgl.	1915	M. 250.—	
„	1916	„ 250.—	
„	1917	„ 250.—	
„	1918	„ 250.—	
„	1919	„ 250.—	
„	1920	„ 250.—	
„	1921	„ 250.—	
„ Vortrag für Restgeh. Prof. Dr. Wagner M. 200.—			
„ Vortrag für Porti 2. Sem. 1921 Prof. Dr. Wagner		M. 361.85	„ 3561.85
„ Kapital-Stand am 31. Dezember 1920		M. 58989.56	
+ Übersch. 1921		„ 50022 60	„ 109012.16
			M. 226260.14

Das Kapitalkonto beträgt demnach am 31. Dezember 1921 M. 109012.16, in welchem Betrage die in früheren Jahren laut Konto aufgewendeten M. 15000.— für Erwerbung der Zeitschrift mit einbegriffen sind. Unter Berücksichtigung der Zeitschrift-Reserve von M. 106707.63, die im Hinblick der veränderten Verhältnisse nunmehr dem Kapitalkonto zugeführt werden könnten, würde letzteres jetzt einen Vermögensbestand von M. 215719.79 aufweisen.

---

von Böttinger-Stiftung Bunsen-Medaille.

Das Kapital beträgt M. 8000.— in 3%igen preußischen Konsols, die ebenfalls bei der Bergisch-Märkischen Bank in Elberfeld hinterlegt sind.

Es besteht ferner ein Restguthaben von M. 1978.50 bei der Deutschen Bunsengesellschaft, aus eingelösten Kupons.

Geheimrat Haber-Fonds für Preisausschreiben.

Wie aus der Aufstellung des Bilanzkontos zu ersehen ist, besteht hierfür ein Guthaben von M. 5000.— bei der Deutschen Bunsen-Gesellschaft.



Der Effekten-Betrag der Gesellschaft beträgt laut Konto nominell M. 53500.— im Kurswert von M. 43365.— ruhend bei der Bergisch-Märkischen Bank in Elberfeld, und zwar:

M. 6000.—	$3^1/_2$ %ige	Kasseler Stadtanleihe	à	85.—/92.—	M. 5240.—
„ 5000.—	4 „	Landes-Credit-Obligationen	à	99.—	„ 4950.—
„ 1000.—	4 „	Straßenbahn- „	à	93.—	„ 930.—
„ 2000.—	$3^1/_2$ „	Preußische Consols	à	60.—	„ 1200.—
„ 4500.—	4 „	Düsseldorfer Stadtanleihe	à	91.—	„ 4095.—
„ 6000.—	5 „	I. Deutsche Reichsanleihe	à	77.—	„ 4620.—
„ 7500.—	5 „	III. „ „	à	77.—	„ 5775.—
„ 2200.—	5 „	VI. „ „	à	77.—	„ 1694.—
„ 9300.—	5 „	VII. „ „	à	77.—	„ 7161.—
„ 5000.—	5 „	VIII. „ „	à	77.—	„ 3850.—
„ 5000.—	5 „	IX. „ „	à	77.—	„ 3850.—
nom. M. 53500.—	im Kurswerte von				M. 43365.—

Bezüglich des Zeitschriften-Reserve-Kontos ist zu bemerken, daß der darin aufgeführte Betrag von M. 106707.63 nicht als endgültig anzusehen ist, da die Firma Knapp über die nach dem 31. Dezember 1921 bei ihr eingegangenen Beträge noch abrechnen muß, wovon der Bunsen-Gesellschaft deren hälftiger Anteil mit etwa M. 15000.— zufallen wird. Ebenso wird noch über verschiedene kleinere Unkosten für 1921 abzurechnen sein.

Voranschlag für das Jahr 1923.

In Anbetracht der unbestimmten Geldverhältnisse kann natürlich nicht davon die Rede sein, denselben als verbindlich anzusprechen, wenn auch, wie dieses geschehen ist, die aufgeführten Zahlen, welche bereits im April veranschlagt waren, der heutigen Markentwertung angepaßt sind.

	Etat			Effektiv		
	1923	1922	1921	1920	1919	1918
Einnahmen.						
Beiträge Inland	44000.—	32000.—	62210.21	41892.31	15778.25	14200.—
„ Ausland	25000.—					
Eintrittsgeld	150.—	150.—	370.—	270.—	125.—	240.—
Zinsen	6100.—	2600.—	4261.55	2556.40	2357.65	2035.58
M.	75250.—	34750.—	66841.76	44718.71	18260.90	16475.58
Ausgaben.						
Bürokosten	24000.—	10000.—	12249.69	3793.50	3089.40	3205.17
Reisekosten	15000.—	5000.—	4445.40	—.—	—.—	215.40
Drucksachen	2000.—	800.—	877.10	182.50	418.10	354.80
Beiträge für versch. Ges.	3000.—	1000.—	1469.65	1000.—	1000.—	—.—
Zur Förderung der Maaßeinh.-Komm. für die Fortführung der Potentialsammlung	250.—	250.—	250.—	250.—	250.—	250.—
Redaktionskosten	10000.—					
Zur Verfügung des ständ. Ausschusses	5000.—	2000.—				
Zeitschr.-Abonnements	26000.—	15700.—	10713.—	15380.—	9089.10	8775.—
M.	85250.—	34750.—	30184.84	20606.—	13847.40	12800.37

Vorträge.

Herr Prof. Dr. Theodor Paul-München:

PHYSIKALISCHE CHEMIE DER LEBENSMITTEL: VI. PHYSIKALISCH-CHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE SAURE GESCHMACKSEMPFINDUNG[1]).

(Nach Versuchen mit R. Dietzel und K. Täufel.)

(Mitteilung aus der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie in München.)

1. Allgemeines über die saure Geschmacksempfindung. Die physiologisch-chemischen Eigenschaften eines Stoffes sind im allgemeinen von seiner Konstitution abhängig. Die Aufklärung dieser Beziehungen ist aus theoretischen und praktischen Gesichtspunkten von großer Bedeutung. Bei der Geschmacksempfindung unterscheiden wir im wesentlichen 4 Qualitäten (Geschmacksqualitäten): 1. süß, 2. sauer, 3. salzig, 4. bitter. Die süße und die saure Geschmacksempfindung sind im Gegensatz zur salzigen und bitteren besonders in neuerer Zeit vielfach Gegenstand der Forschung gewesen. So liegt z. B. ein umfangreiches Versuchsmaterial über die süße Geschmacksempfindung und ihre Beziehung zum chemischen Aufbau der Süßstoffe vor. Man gelangte hierbei zu dem Ergebnis, daß analog den Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution ganz bestimmte Atomgruppen geschmackerzeugend (sapophor) wirken. Sie wurden „dulcigene" Gruppen genannt (z. B. OH-Gruppe, NH_2-Gruppe in Verbindung mit anderen charakteristischen Atomkomplexen). Für den sauren Geschmack ist das Wasserstoffion charakteristisch. Lösungen, die dieses Ion nicht enthalten, schmecken nach den bisherigen Erfahrungen nicht sauer. Beachtet werden muß, daß mitunter Verbindungen, die ihrer Konstitution nach kein saures Wasserstoffatom zu enthalten scheinen, dennoch sauer schmecken können, wenn z. B. der Wasserstoff der OH-Gruppe oder ein am Kohlenstoff haftendes Wasserstoffatom durch die Nachbarschaft negativer Gruppen sauren Charakter erhält, z. B. bei Parabansäure, Barbitursäure, Alloxan. Anderseits verschwindet der saure Geschmack bei Salzbildung, Esterifizierung und Anhydrisierung.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden von mir in Gemeinschaft mit Dr. Richard Dietzel und Dr. Kurt Täufel in der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie in München ausgeführt. Sie wurden dadurch veranlaßt, daß wegen der theoretischen und praktischen Bedeutung dieser Zusammenhänge unter Verwertung der früheren Erfahrungen weitere Untersuchungen wünschenswert waren. Sie erschienen aussichtsreich, weil in der Konstanzmethode, die früher bei meinen Arbeiten über den Süßungsgrad der Süßstoffe zu guten Ergebnissen geführt hatte, ein neues Hilfsmittel zur Verfügung stand, durch dessen Anwendung eine zahlenmäßige Ermittlung der Beziehungen zwischen saurem Geschmack und Konstitution der Lösungen erwartet werden konnte.

2. Frühere Versuche und Anschauungen. Für vergleichende Geschmacksversuche standen bisher im wesentlichen folgende drei Verfahren zur Verfügung:

a) Man sucht für jede Säure die schwächste Lösung aus, die sich durch den Geschmack eben noch von reinem Wasser unterscheidet (Schwellenwertmethode).

b) Man ermittelt die Konzentrationen, bei denen die Lösungen der verschiedenen Säuren gleich sauer schmecken.

c) Man ordnet Lösungen der verschiedenen Säuren von gleichem Konzentrationsgrad nach der Stärke ihres sauren Geschmacks in einer Reihe an.

Tabelle 1.
Schwellenwert des sauren Geschmackes und Dissoziationskonstante verschiedener Säuren.
(Nach Th. Paul und E. Bohnen.)

Nr.	Name der Säure	Schwellenwert des sauren Geschmackes: Säuregrad mg H˙ in 1 Liter	Schwellenwert des sauren Geschmackes: Molare Konzentration der Säure Millimol in 1 Liter	Dissoziationskonstante $k \cdot 10^5$
1	2	3	4	5
1	Kohlensäure	0,04	5,3	0,0304
2	Weinstein	0,06	1,6	0,231
3	Propionsäure	0,2	3,3	1,3
4	Buttersäure	0,08	0,5	1,5
5	Essigsäure	0,2	2,2	1,8
6	Bernsteinsäure	0,2	0,8	6,65
7	Milchsäure	0,5	2,3	13,8
8	Ameisensäure	0,3	0,7	21,4
9	Äpfelsäure	0,4	0,8	39,5
10	Zitronensäure	0,5	0,8	82
11	Weinsäure	0,3	0,4	97
12	Monobromessigsäure	0,7	1,1	138
13	Monochloressigsäure	0,8	1,2	155
14	Salzsäure	1,0	1,0	∞
15	Salpetersäure	1,2	1,2	∞

Ergebnis: Schwellenwert und Dissoziationskonstante der Säuren verlaufen nicht parallel. Der Schwellenwert liegt bei sehr verschiedenem Säuregrad von 0,04 bis 1,2 mg H˙ in 1 Liter.

[1]) Diese Veröffentlichung stellt im wesentlichen die Leitsätze dar, die ich anläßlich meines auf der XXVII. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie in Leipzig am 21. September 1922 gehaltenen Vortrages abgefaßt hatte. Die ausführliche Veröffentlichung der umfangreichen Untersuchungen wird an anderer Stelle erfolgen.

Von diesen drei Methoden wurde im allgemeinen die Schwellenwertmethode bevorzugt. In Tabelle 1 sind die Schwellenwerte aufgeführt, die von mir in Gemeinschaft mit E. Bohnen an verschiedenen anorganischen und organischen Säuren ermittelt wurden. Diese Versuchsergebnisse lassen sich ebenso wie diejenigen von I. H. Castle, Th. W. Richards, L. Kahlenberg, A. A. Noyes, I. Renqvist, R. B. Harvey u. A. kurz dahin zusammenfassen, daß zwischen der Stärke des sauren Geschmacks der Säuren und ihrem elektrolytischen Dissoziationsgrad wohl eine qualitative Beziehung, aber keine quantitative Übereinstimmung besteht. Man fand beim Vergleich verschieden starker Säuren, daß die gleich sauer schmeckenden Lösungen nicht, wie man erwartet hatte, die gleiche Wasserstoffion-Konzentration aufwiesen, sondern daß die Lösungen der schwächeren Säuren verhältnismäßig zu sauer schmeckten. Diese Widersprüche suchte man u. a. durch die Annahme zu erklären, daß beim Geschmacksvorgang auf der Zungenoberfläche Wasserstoffionen verbraucht werden (Konsumptive Wirkung nach Wo. Ostwald), daß also neben der Konzentration der aktuellen Wasserstoffionen auch die der potentiellen in Frage kommt. Aus diesem Grunde muß den schwächeren Säuren eine stärkere Wirkung zukommen, da die beim Geschmacksvorgang verbrauchten Wasserstoffionen durch den Zerfall der nichtdissoziierten Molekeln ergänzt werden, was bei den starken Säuren nur in geringem Maße eintreten kann. Wenn auch die beobachteten Tatsachen durch die Annahme dieser doppelten Abhängigkeit in qualitativer Beziehung im allgemeinen befriedigend aufgeklärt wurden, so führten weitere Versuche doch zu der Erkenntnis, daß die Dissoziationstheorie allein bei der Mannigfaltigkeit der Erscheinungen keine ausreichende Erklärung zu geben vermag. Es wurde deshalb nach weiteren Erklärungsmöglichkeiten gesucht. So glaubt I. Renqvist, weitgehende Beziehungen zwischen dem Diffusionskoeffizienten sowie der Oberflächenspannung der Lösungen und ihrem sauren Geschmack nachgewiesen zu haben.

3. Die Anwendung der „Konstanzmethode" zur Ermittlung der Stärke des sauren Geschmacks (Acidität). Die Konstanzmethode hat sich auf vielen Gebieten der experimentellen Psychologie als zuverlässig erwiesen; bezüglich der Einzelheiten muß auf die einschlägige Literatur verwiesen werden[1]). Die Ausführung der Bestimmung der Stärke des sauren Geschmacks erfolgt in der Weise, daß man von einer bestimmten Lösung (konstante Lösung) der zu untersuchenden Säure ausgeht, z. B. von einer Essigsäurelösung, die in 1 Liter 8 Millimol CH_3COOH enthält. Dann stellt man zwei Salzsäurelösungen her, deren eine von allen Versuchspersonen deutlich stärker sauer und deren andere deutlich weniger sauer empfunden wird (Grenzlösungen). Zwischen diese beiden Grenzlösungen schaltet man eine Reihe weiterer Salzsäurelösungen ein, die untereinander stets den gleichen Konzentrationsunterschied aufweisen (Zwischenlösungen). Enthalten z. B. die beiden Grenzlösungen 3,0 und 15,0 Millimol HCl in 1 Liter und beträgt der Konzentrationsunterschied 1,5 Millimol, so erhält man folgende Reihe: 3,0 4,5 6,0 7,5 9,0 10,5 12,0 13,5 15,0 Millimol HCl in 1 Liter (variable Lösungen). Unter bestimmten Versuchsbedingungen wird jedes Paar von Lösungen (konstante Essigsäurelösung und eine der variablen Salzsäurelösungen) zweimal geprüft unter Umkehrung der Reihenfolge. Die auf diese Weise erhaltenen „Stärker"-, „Gleich"- sowie „Schwächer"-Urteile werden in ein Kurvensystem eingetragen und nach der Methode von Spearman und Wirth berechnet[1]). Um gute Durchschnittswerte zu erhalten, sollen an der Bestimmung gleichzeitig 20 bis 30 Versuchspersonen teilnehmen. Die nach diesem Verfahren ermittelten Zahlenwerte dürfen den Anspruch erheben, als Maßstab für den sauren Geschmack zu gelten. Ihre mathematischen Voraussetzungen sind sowohl hinsichtlich der Beobachtungsweise wie der Berechnungsart theoretisch sicher gestellt. Ein weiterer wesentlicher Vorteil ist der, daß die Bestimmungen nicht auf den Schwellenwert beschränkt sind, sondern daß zu jeder beliebigen Säurelösung innerhalb der Geschmacksgrenzen die isoacide Lösung einer anderen Säure mit hinreichender Genauigkeit ermittelt werden kann.

4. Neue Begriffsbestimmungen und Maßeinheiten[2]). Es machte sich die Einführung folgender neuen Begriffsbestimmungen und Maßeinheiten notwendig, um umständliche Beschreibungen entbehrlich zu machen, das Verständnis für die oft sehr verwickelten Verhältnisse zu erleichtern und eine einheitliche Beurteilung des sauren Geschmacks der Säuren zu ermöglichen.

a) Die Geschmackstönung einer Säure[3])

[1]) Vgl. Richard Pauli, Über die Messung der Süßkraft von künstlichen Süßstoffen. Biochemische Zeitschrift 125, 97 (1921).

[1]) Ein ausführliches Beispiel für die Berechnung findet sich in der Abhandlung: Theodor Paul, Der Süßungsgrad der Süßstoffe. Zeitschrift für Elektrochemie 27, 539 (1921).

[2]) Die Begiffsbestimmungen und Maßeinheiten des sauren Geschmacks wurden aus Zweckmäßigkeitsgründen denen des süßen Geschmacks nachgebildet.

[3]) Der „rein saure" Geschmack wird wahrscheinlich durch das Wasserstoffion erzeugt. Er wird dann beobachtet, wenn das Anion und die nicht dissoziierte Molekel der Säure geschmackslos sind, bzw. wenn deren Geschmack bei großen Verdünnungen nicht mehr bemerkbar ist, z. B. bei Salzsäure und Weinsäure. Bei der Mehrzahl der Säuren macht sich ein mehr oder weniger starker Nebengeschmack geltend, der vom Anion bzw. der nicht dissoziierten Molekel herrührt. Der Geruch flüchtiger Säuren mischt sich im Nasen-Rachenraum aufs innigste mit der Geschmacksempfindung, z. B. bei der Essigsäure und in höherem Grade noch bei der Propion- und Buttersäure. Dadurch kann die Bestimmung des sauren Geschmacks, wie z. B. bei der Kohlensäure, sehr erschwert werden.

ist der ihr eigentümliche Geschmack (spezifischer Säuregeschmack), der bei vielen Säuren neben dem rein sauren Geschmack auftritt.

b) Die Acidität (Säuerungsvermögen, Stärke oder Intensität des sauren Geschmacks) ist die Eigenschaft eines Stoffes sauer zu schmecken. Sie wird gemessen durch die Konzentration der gleich sauer schmeckenden Salzsäurelösung.

c) Isoacide Flüssigkeiten sind solche, die gleich sauer schmecken.

d) Die spezifische Acidität (Säuerungsgrad, Säuerungsvermögen) ist die Zahl, die angibt, wieviel Gramm Salzsäure in einem bestimmten Volumen Wasser gelöst werden müssen, damit die Lösung gerade so sauer schmeckt wie die Lösung von 1 Gramm Stoff in dem gleichen Volumen Wasser.

e) Die molare Acidität (molarer Säuerungsgrad) ist die spezifische Acidität bezogen auf molare Mengen.

Sie ist die Zahl, die angibt, wieviel Mol Salzsäure in einem bestimmten Volumen Wasser gelöst werden müssen, damit die Lösung gerade so sauer schmeckt wie die Lösung von 1 Mol Stoff in dem gleichen Volumen Wasser.

Spezifische und molare Acidität werden ausgedrückt durch den Quotienten der Konzentrationen der isoaciden Lösungen C_1/C_2, wobei C_1 die Konzentration der isoaciden Salzsäure, C_2 die Konzentration der betreffenden Säure ist.

f) Die Aciditätseinheit (Säuerungseinheit) ist der reziproke Wert der spezifischen Acidität. Sie ist die Zahl, die angibt, wieviel Gramm einer Säure in einem bestimmten Volumen Wasser gelöst werden müssen, damit die Lösung gerade so sauer schmeckt wie die Lösung von 1 Gramm Salzsäure in dem gleichen Volumen Wasser[1]).

[1]) Da von den im Haushalt und Lebensmittelgewerbe angewandten Säuren die Essigsäure und Weinsäure am meisten gebraucht werden, ist es in der Praxis vorzuziehen, die Aciditätseinheit nicht auf die für wissenschaftliche Zwecke geeignete Salzsäure, sondern auf die Essig- oder Weinsäure zu beziehen.

Tabelle 2.

Saurer Geschmack der Essigsäure im Vergleich mit Salzsäure und mit Essigsäure Kaliumacetat-Pufferlösungen.

(System Essigsäure-Salzsäure.)

1. Die molare Acidität der Essigsäure bei verschiedenen Konzentrationen wurde einmal durch den unmittelbaren Vergleich von Essigsäure mit Salzsäure (Spalten 5 und 9) bestimmt (Spalte 11), das andere Mal berechnet (Spalte 12) aus den Ergebnissen des Vergleiches von Essigsäurepufferlösung (Spalten 2 und 3) mit Essigsäure (Spalte 5) und Salzsäure (Spalte 5).
2. Das Säuregrad-Verhältnis Essigsäure zu Salzsäure (Spalten 15 und 16) wurde einerseits unmittelbar aus den Wasserstoffion-Konzentrationen der isoaciden Säurelösungen (Spalten 6 und 10) abgeleitet, andererseits berechnet auf dem unter 1 angegebenen Umwege über die Pufferlösung.

Nr.	Essigsäure-Kaliumacetat-Pufferlösung			Essigsäure isoacid mit Pufferlösung		Salzsäure isoacid mit Pufferlösung		Salzsäure isoacid mit Essigsäure		Molare Acidität der Essigsäure		Säuregrad-Verhältnis			
	Zusammensetzung		Säuregrad	Konzentration	Säuregrad	Konzentration	Säuregrad	Konzentration	Säuregrad	beobachtet	berechnet	Pufferlösung zu Essigsäure	Pufferlösung zu Salzsäure	Essigsäure zu Salzsäure	
	Essigsäure Millimol in 1 Liter	Kaliumacetat Millimol in 1 Liter	mg H˙ in 1 Liter	Millimol in 1 Liter	mg H˙ in 1 Liter	Millimol in 1 Liter	mg H˙ in 1 Liter	Millimol in 1 Liter	mg H˙ in 1 Liter					beobachtet	berechnet
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1	8	0	0,37	8,5[1]) (8,0)	0,39[1]) (0,37)	4,9	4,9	4,9	4,8	0,62	0,62	1 : 1,0[1]) (1 : 1,0)	1 : 13,2	1 : 13,2	1 : 13,2
2	8	1	0,12	8,0 (7,8)	0,37 (0,37)	4,8	4,8	4,8	4,8	0,62	0,62	1 : 2,9 (1 : 2,9)	1 : 37,9	1 : 13,2	1 : 13,1
3	8	2	0,070	7,8 (7,4)	0,37 (0,36)	4,7	4,7	4,7	4,7	0,63	0,63	1 : 5,3 (1 : 5,1)	1 : 66,8	1 : 13,1	1 : 13,1
4	8	4	0,036	7,4 (7,0)	0,36 (0,34)	4,7	4,7	4,6	4,6	0,66	0,68	1 : 9,9 (1 : 10,0)	1 : 133	1 : 13,5	1 : 13,7
5	8	6	0,021	7,0 (6,7)	0,35 (0,34)	4,7	4,7	4,8	4,8	0,71	0,70	1 : 16,4 (1 : 16,1)	1 : 221	1 : 14,0	1 : 13,8
6	8	8	0,018	6,9 (6,3)	0,34 (0,32)	4,4	4,4	4,0	4,0	0,63	0,70	1 : 19,0 (1 : 18,2)	1 : 242	1 : 12,0	1 : 13,3
7	8	12	0,012	5,6 (5,7)	0,31 (0,31)	4,6	4,6	3,8	3,8	0,68	0,81	1 : 25,9 (1 : 26,1)	1 : 383	1 : 12,3	1 : 14,7
8	8	24	0,0065	4,3 (4,5)	0,27 (0,28)	4,0	4,0	3,4	3,4	0,76	0,88	1 : 41,9 (1 : 42,7)	1 : 613	1 : 12,4	1 : 14,4
9	8	36	0,0035	4,2 (4,0)	0,27 (0,26)	3,5	3,5	3,3	3,3	0,81	0,88	1 : 77,0 (1 : 74,8)	1 : 1006	1 : 12,5	1 : 13,4
10	—	—	—	16,0	0,53	—	—	8,7	8,7	0,55	—	—	—	1 : 16,4	—
11	—	—	—	32,0	0,75	—	—	15,3	15,3	0,48	—	—	—	1 : 20,3	—

[1]) Zum Vergleich des sauren Geschmackes der Essigsäure mit Salzsäure wurden nicht die aus dem Vergleich der Pufferlösung mit Essigsäure sich ergebenden Werte benutzt, sondern die in Klammern darunterstehenden korrigierten Werte, die durch graphische Interpolation gefunden wurden.

g) Die molare Aciditätseinheit (molare Säuerungseinheit) ist die Aciditätseinheit bezogen auf molare Mengen.

h) Das Säuregrad-Verhältnis[2]) ist das Verhältnis der Säuregrade, d. h. der Wasserstoffion-Konzentrationen isoacider Flüssigkeiten.

5. Versuchsergebnisse. Um die Ergebnisse der Untersuchung der einzelnen Säuren untereinander unmittelbar vergleichbar zu machen, wurden sie immer mit ein und derselben Säure verglichen. Sehr gut eignet sich hierfür die Salzsäure, die auch von R. B. Harvey gewählt wurde, da sie in großer Verdünnung rein sauer schmeckt und praktisch vollständig dissoziiert ist. Außerdem findet sie sich im menschlichen Organismus und ist demnach nicht körperfremd. Bisher wurden folgende Systeme untersucht:

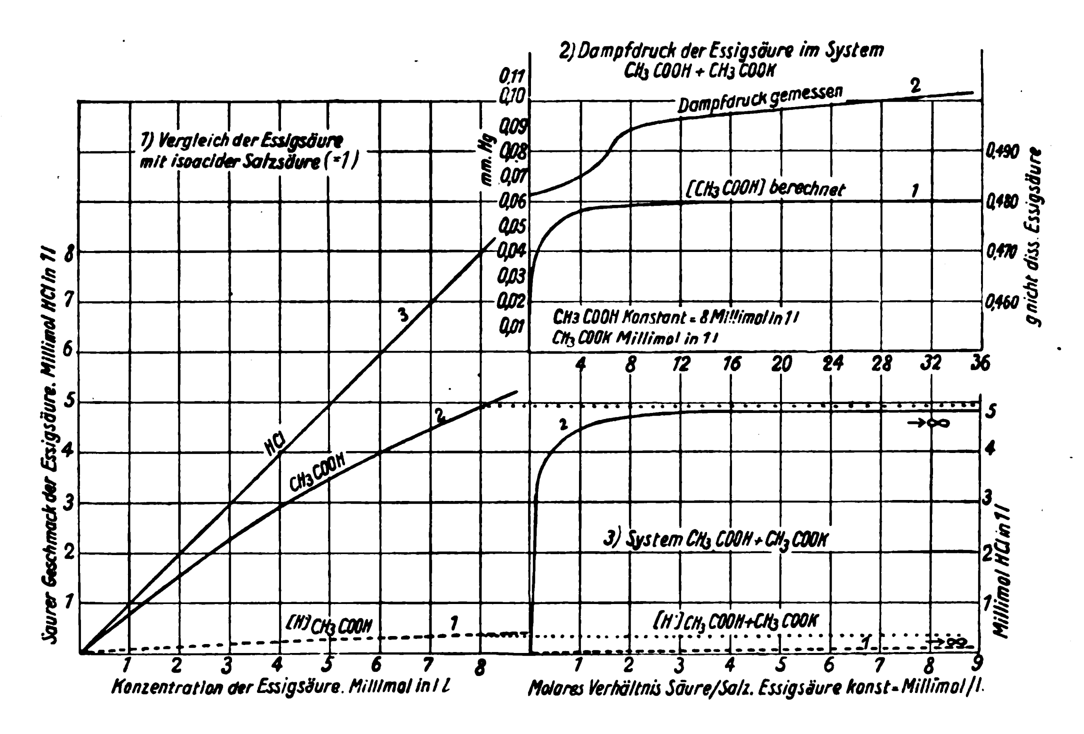
1. System Essigsäure-Salzsäure (Tab. 2 und 3).
2. System Milchsäure-Salzsäure (Tab. 4 und 5)[1]).
3. System Acetylmilchsäure-Salzsäure (Tab. 6 und 7) und Gemische von Essigsäure und Milchsäure (Tab. 8).
4. System Weinsäure-Salzsäure. Weinstein (Tab. 9 und 10).
5. Kohlensäure (Tab. 11).

[2]) Nach einer früheren Begriffsbestimmung [Z.El.Ch. **21**, 81 (1915)] ist der Säuregrad die Zahl, die angibt, wieviel Milligramm Wasserstoffion in 1 Liter Flüssigkeit (Lösung) enthalten sind (mg H˙ in 1 Liter).

[1]) Die für diese Untersuchungen erforderlichen Milchsäurepräparate wurden uns von der Firma C. H. Boehringer Sohn, Chemische Fabrik in Nieder-Ingelheim am Rhein, in entgegenkommender Weise zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren ergebensten Dank aussprechen.

Tabelle 3.

Acidität der Essigsäure und des Puffergemisches Essigsäure-Kaliumacetat.



Ergebnis: Zu 1) Die Acidität der Essigsäure (Kurve 2) ist im Gegensatz zu ihrer geringen Wasserstoffion-Konzentration (Kurve 1) sehr groß.

Zu 2) Der Dampfdruck der Essigsäure im Essigsäure-Kaliumacetat-Puffergemisch steigt mit zunehmendem Gehalt an Kaliumacetat im Anfang unregelmäßig, später regelmäßig an (Kurve 2).

Der Dampfdruck ist eine Funktion der Konzentration der nicht dissoziierten Säure. Die unabhängig vom Dampfdruck mit Hilfe der Dissoziationskonstanten berechnete Konzentration der nicht dissoziierten Essigsäure wird durch die Kurve 1 dargestellt. Die beiden Kurven sollten parallel verlaufen. Für die Abweichung besonders bei den niederen Konzentrationen des Kaliumacetats konnte bisher keine Erklärung gefunden werden.

Zu 3) Das Verhältnis der Wasserstoffion-Konzentration der Pufferlösung (Kurve 1) zu derjenigen der isoaciden Salzsäurelösung (Säuregrad-Verhältnis) kann außerordentlich große Werte annehmen, in der Tabelle etwa 1 : 1000 bei 8 Millimol Essigsäure und 36 Millimol Kaliumacetat in 1 Liter, entsprechend dem Abszissenwert 0,22.



Tabelle 4.
Saurer Geschmack der Milchsäure im Vergleich mit Salzsäure und mit Milchsäure-Kaliumlactat-Pufferlösungen.
(System Milchsäure-Salzsäure.)

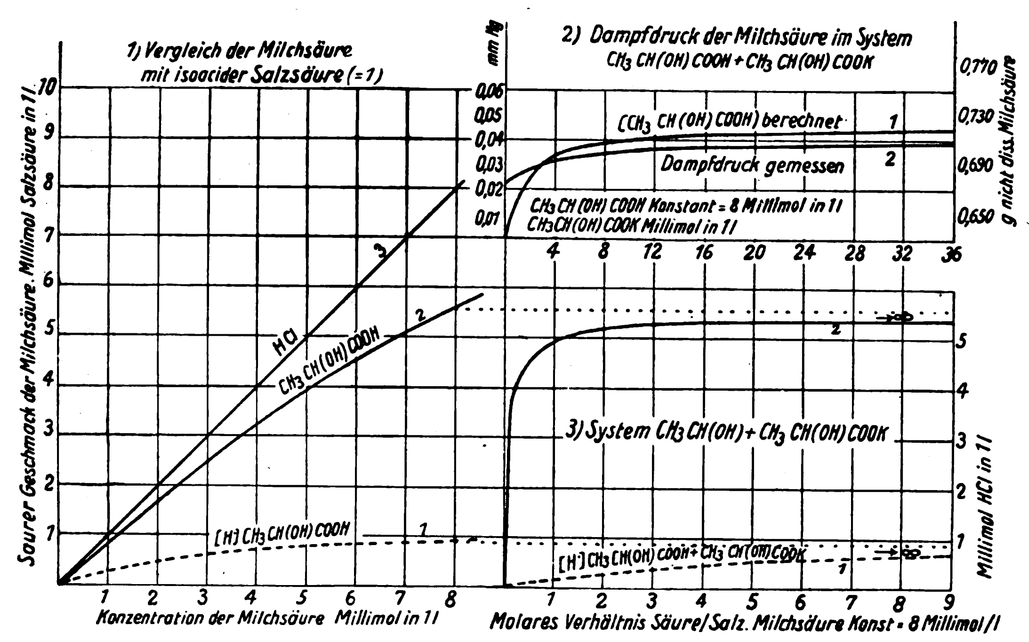
1. **Die molare Acidität der Milchsäure** bei verschiedenen Konzentrationen wurde einmal durch den unmittelbaren Vergleich von Milchsäure mit Salzsäure (Spalten 5 und 9) bestimmt (Spalte 11), das andere Mal berechnet (Spalte 12) aus den Ergebnissen des Vergleiches von Milchsäure-Kaliumlactat-Pufferlösung (Spalten 2 und 3) mit Milchsäure (Spalte 5) und Salzsäure (Spalte 7).

2. **Das Säuregradverhältnis Milchsäure zu Salzsäure** (Spalten 15 und 16) wurde einerseits unmittelbar aus den Wasserstoffion-Konzentrationen der isoaciden Säurelösungen (Spalten 6 und 10) abgeleitet, andererseits berechnet auf dem unter 1. angegebenen Umwege über die Pufferlösung.

Nr.	Milchsäure-Kaliumlactat-Pufferlösungen: Zusammensetzung: Milchsäure Millimol in 1 Liter	Zusammensetzung: Kaliumlactat Millimol in 1 Liter	Säuregrad mg H˙ in 1 Liter	Milchsäure isoacid mit Pufferlösung: Konzentration Millimol in 1 Liter	Säuregrad mg H˙ in 1 Liter	Salzsäure isoacid mit Pufferlösung: Konzentration Millimol in 1 Liter	Säuregrad mg H˙ in 1 Liter	Salzsäure isoacid mit Milchsäure: Konzentration Millimol in 1 Liter	Säuregrad mg H˙ in 1 Liter	Molare Acidität der Milchsäure: beobachtet	berechnet	Säuregrad-Verhältnis: Pufferlösung zu Milchsäure	Pufferlösung zu Salzsäure	Milchsäure zu Salzsäure: beobachtet	berechnet
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1	8	0	0,98	7,8 (8,0)[1]	0,97 (0,98)[1]	5,5	5,5	5,5	5,5	0,69	0,69	1 : 1,0	1 : 5,6	1 : 5,6	1 : 5,6
2	8	1	0,63	7,6	0,96	5,4	5,4	—	—	—	0,71	1 : 1,6	1 : 8,6	—	1 : 5,7
3	8	2	0,47	7,6	0,96	5,3	5,3	—	—	—	0,69	1 : 2,1	1 : 11,3	—	1 : 5,5
4	8	4	0,25	7,5	0,95	5,2	5,2	5,2	5,2	0,70	0,66	1 : 3,8	2 : 19,5	1 : 5,5	1 : 5,2
5	8	6	0,18	7,2	0,93	5,2	5,2	—	—	—	0,72	1 : 5,3	1 : 29,8	—	1 : 5,6
6	8	8	0,13	6,9	0,91	5,1	5,1	5,2	5,2	0,75	0,74	1 : 6,8	1 : 38,2	1 : 5,7	1 : 5,6
7	8	12	0,092	6,6	0,89	4,6	4,6	4,8	4,8	0,73	0,69	1 : 9,6	1 : 49,7	1 : 5,4	1 : 5,1
8	8	24	0,044	5,4	0,79	4,5	4,5	4,7	4,7	0,86	0,83	1 : 17,9	1 : 101	1 : 5,9	1 : 5,6
9	8	36	0,030	5,6	0,81	4,3	4,3	—	—	—	0,78	1 : 26,9	1 : 144	—	1 : 5,4
10	—	—	—	2,8	0,55	—	—	2,1	2,1	0,76	—	—	—	1 : 3,8	—
11	—	—	—	3,5	0,63	—	—	2,8	2,8	0,77	—	—	—	1 : 4,4	—
12	—	—	—	4,5	0,72	—	—	3,6	3,6	0,77	—	—	—	1 : 4,9	—
13	—	—	—	16,0	1,42	—	—	9,6	9,6	0,60	—	—	—	1 : 6,7	—

[1]) Zum Vergleich des sauren Geschmackes der Milchsäure mit Salzsäure in der wagerechten Reihe 2 wurde nicht der aus dem Vergleich der Pufferlösung mit Milchsäure sich ergebende Wert benutzt, sondern der in Klammern darunter stehende korrigierte Wert.

Tabelle 5.
Acidität der Milchsäure und des Puffergemisches Milchsäure-Kaliumlactat.



Ergebnis: Zu 1) Die Acidität der Milchsäure (Kurve 2) ist im Gegensatz zu ihrer geringen Wasserstoffion-Konzentration (Kurve 1) sehr groß.

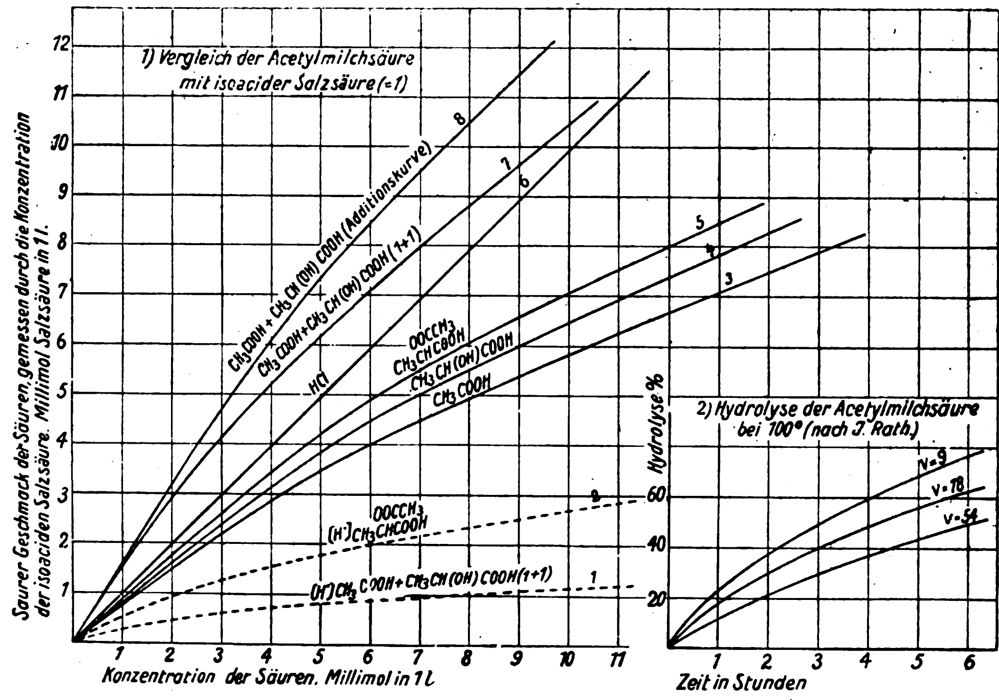
Zu 2) Der Dampfdruck der Milchsäure im Milchsäure-Kaliumlactat-Puffergemisch (Kurve 2) steigt mit zunehmendem Gehalt an Kaliumlactat im Anfang steil, später nur wenig an (Kurve 2).



Der Dampfdruck ist eine Funktion der nichtdissoziierten Säure. Die unabhängig vom Dampfdruck mit Hilfe der Dissoziationskonstanten berechnete Konzentration der nichtdissoziierten Milchsäure wird durch die Kurve 1 dargestellt. Die beiden Kurven sollten parallel verlaufen, was im wesentlichen auch der Fall ist.

Zu 3) Das Verhältnis der Wasserstoffion-Konzentration der Pufferlösung (Kurve 1) zu derjenigen der isoaciden Salzsäurelösung (Säuregrad-Verhältnis) kann sehr große Werte annehmen, in der Tabelle etwa 1 : 144 bei 8 Millimol Milchsäure und 36 Millimol Kaliumlactat in 1 Liter, entsprechend dem Abszissenwerte 0,22.

Tabelle 7. Acidität der Acetylmilchsäure.



Ergebnis: Zu 1) Die Acidität der Acetylmilchsäure (Kurve 5) ist im Gegensatz zu ihrer verhältnismäßig geringen Wasserstoffion-Konzentration (Kurve 2) sehr groß. Sie ist größer als diejenige der Essigsäure (Kurve 3) und Milchsäure (Kurve 4), aber kleiner als die Acidität des Gemisches der durch Hydrolyse entstehenden äquimolekularen Mengen Essigsäure und Milchsäure (Kurve 7). Die Acidität dieses Gemisches (Kurve 7) ist kleiner als die Summe der Aciditäten der Komponenten (Kurve 8).

Der Wasserstoffion-Kurve 1 entspricht die Aciditäts-Kurve 7 und der Wasserstoffion-Kurve 2 die Aciditäts-Kurve 5. Zur kleineren Wasserstoffion-Konzentration gehört also bemerkenswerterweise die größere Acidität.

Zu 2) Das Schaubild zeigt die Abhängigkeit der Hydrolyse der Acetylmilchsäure von Zeit und Konzentration bei + 100°. Da die Zerfallsgeschwindigkeit bei Zimmer- bzw. Körpertemperatur noch viel geringer ist, kann die Hydrolyse bei den Geschmacksversuchen unberücksichtigt bleiben.

Tabelle 8.

Saurer Geschmack von äquimolekularen Gemischen aus Essigsäure und Milchsäure im Vergleich mit Salzsäure.

Dissoziationskonstante der Essigsäure $k = 1{,}82 \cdot 10^{-5}$.
Dissoziationskonstante der Milchsäure $k = 1{,}38 \cdot 10^{-4}$.

Nr.	Äquimolares Gemisch von Essigsäure und Milchsäure: Zusammensetzung Millimol in 1 Liter: Essigsäure	Milchsäure	Säuregrad mg H˙ in 1 Liter: Essigsäurekomponente	Milchsäurekomponente	Gemisch	Isoacide Salzsäure: Konzentration Millimol in 1 Liter: Essigsäurekomponente	Milchsäurekomponente	Gemisch	Säuregrad mg H˙ in 1 Liter	Molare Acidität des Gemisches	Summe der molaren Aciditäten der Komponenten	Säuregrad-Verhältnis Gemisch zu Salzsäure
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	1,5	1,5	0,12	0,37	0,44	1,1	1,2	2,4	2,4	1,57	1,57	1 : 5,4
2	2,0	2,0	0,15	0,46	0,51	1,5	1,6	2,8	2,8	1,38	1,56	1 : 5,4
3	3,0	3,0	0,22	0,57	0,64	2,3	2,4	4,3	4,3	1,44	1,56	1 : 6,8
4	4,0	4,0	0,26	0,66	0,74	2,9	3,2	5,3	5,3	1,33	1,53	1 : 7,2
5	5,0	5,0	0,28	0,75	0,84	3,5	3,8	6,4	6,4	1,28	1,48	1 : 7,6
6	6,0	6,0	0,30	0,84	0,92	4,0	4,5	6,9	6,9	1,15	1,42	1 : 7,5
7	8,0	8,0	0,37	0,98	1,07	4,9	5,5	8,6	8,6	1,08	1,31	1 : 8,1
8	10,0	10,0	0,44	1,09	1,12	5,9	6,6	10,8	10,8	1,08	1,24	1 : 9,6
9	12,0	12,0	0,51	1,20	1,32	6,7	7,5	11,8	11,8	0,98	1,19	1 : 8,9



Tabelle 6.

Saurer Geschmack der Acetylmilchsäure im Vergleich mit Salzsäure.

(System Acetylmilchsäure-Salzsäure.)

Dissoziationskonstante der Acetylmilchsäure

$k = 1{,}03 \cdot 10^{-3}$.

Nr.	Acetylmilchsäure Konzentration Millimol in 1 Liter	Acetylmilchsäure Säuregrad mg H· in 1 Liter	Isoacide Salzsäure Konzentration Millimol in 1 Liter	Isoacide Salzsäure Säuregrad mg H· in 1 Liter	Molare Acidität der Acetylmilchsäure	Säuregrad-verhältnis Acetylmilchsäure zu Salzsäure
1	2	3	4	5	6	7
1	3	1,32	2,4	2,4	0,81	1 : 1,8
2	4	1,67	3,4	3,4	0,85	1 : 2,0
3	5	1,81	4,4	4,4	0,88	1 : 2,4
4	6	2,02	4,9	4,9	0,82	1 : 2,4
5	8	2,40	5,9	5,9	0,74	1 : 2,5
6	10	2,74	7,1	7,1	0,71	1 : 2,6
7	12	3,04	8,0	8,0	0,67	1 : 2,6

Tabelle 9.

Saurer Geschmack der Weinsäure und des Weinsteins im Vergleich mit Salzsäure.

(System Weinsäure-Salzsäure.)

Dissoziationskonstanten der Weinsäure

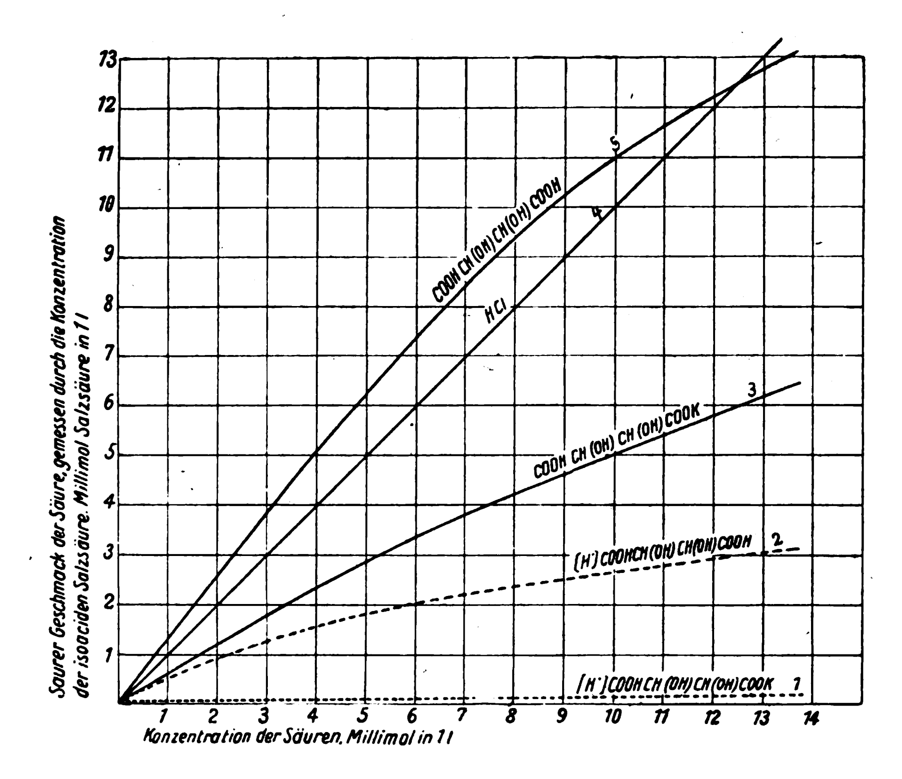
$k_1 = 9{,}7 \cdot 10^{-4}$, $k_2 = 2{,}3 \cdot 10^{-6}$.

1. Weinsäure.

Nr.	Weinsäure Konzentration Millmol in 1 Liter	Weinsäure Säuregrad mg H· in 1 Liter	Isoacide Salzsäure Konzentration Millimol in 1 Liter	Isoacide Salzsäure Säuregrad mg H· in 1 Liter	Molare Acidität der Weinsäure	Säuregrad-verhältnis Weinsäure zu Salzsäure
1	2	3	4	5	6	7
1	2,5	1,15	3,2	3,2	1,29	1 : 2,8
2	4,0	1,54	5,4	5,4	1,34	1 : 3,5
3	6,0	1,98	7,4	7,4	1,23	1 : 3,7
4	9,0	2,51	10,2	10,2	1,13	1 : 4,0
5	12,0	2,96	12,0	12,0	1,00	1 : 4,1
6	13,0	3,10	12,9	12,9	0,99	1 . 4,2
	2. Weinstein.					
1	4,8	0,10	2,8	2,8	0,58	1 : 26,6
2	10,2	0,15	5,2	5,2	0,50	1 : 33,8
3	14,6	0,18	7,2	7,2	0,48	1 : 38,9
4	19,9	0,21	8,4	8,4	0,42	1 : 39,3

Tabelle 10.

Acidität der Weinsäure und des Weinsteins.



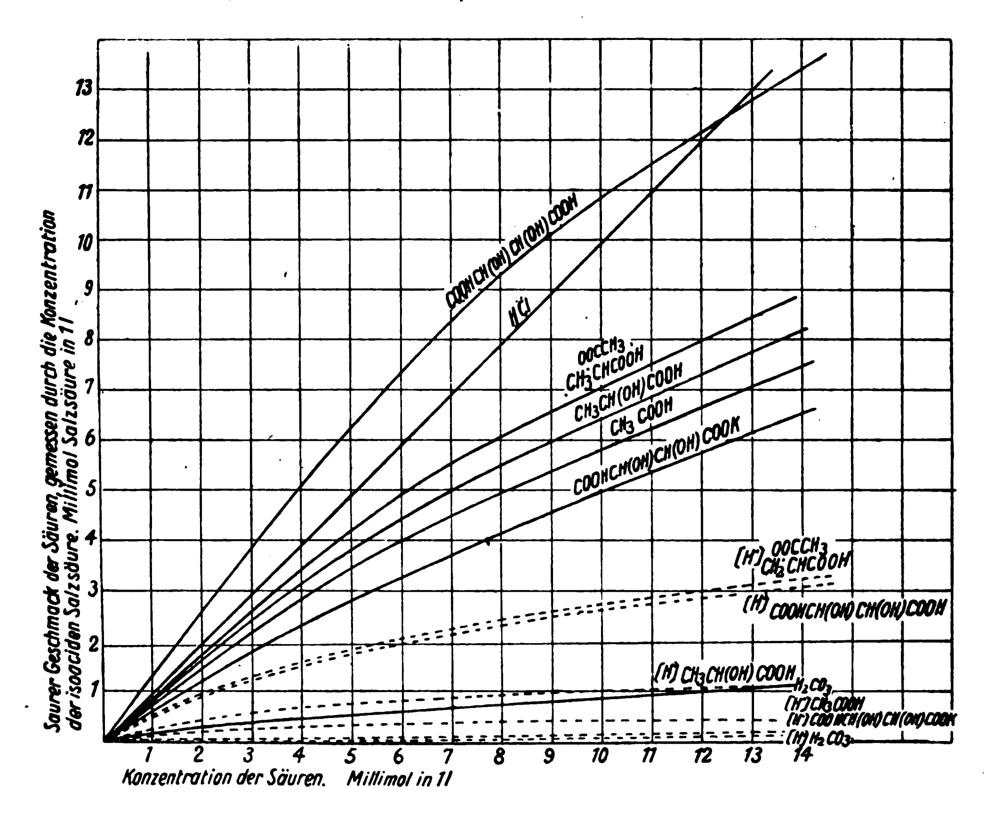
Ergebnis: Die Acidität der Weinsäure (Kurve 5) ist bis zur Konzentration von etwa 12 Millimol in 1 Liter größer als diejenige der Salzsäure (Kurve 4), obwohl das Säuregrad-Verhältnis Weinsäure (Kurve 2) zu Salzsäure (Kurve 4) 1 : 4,1 beträgt.

Die Acidität des Weinsteins (Kurve 3) ist erheblich kleiner als diejenige der Weinsäure (Kurve 5), aber mit Rücksicht auf die geringe Wasserstoffion-Konzentration (Kurve 1) verhältnismäßig groß.

Tabelle 12.

Zusammenstellung der Aciditäten verschiedener Säuren.

Die Tabelle gibt eine Übersicht über die in den Tabellen 3, 5, 7 und 10 aufgeführten Kurven der Acidität und Wasserstoffion-Konzentration.



Erläuterungen: Die ausgezogenen Kurven stellen die Acidität dar, die gestrichelten die Wasserstoffion-Konzentration.

Die Anordnung der Säuren nach ihrer Acidität steht mehrfach im Widerspruch mit derjenigen nach der Dissoziationskonstanten.

Tabelle 11.

Saurer Geschmack der Kohlensäure im Vergleich mit Salzsäure.

(Vorläufige Versuche.)

Dissoziationskonstante der Kohlensäure $k_1 = 3{,}04 \cdot 10^{-7}$.

Nr.	Kohlensäure Konzentration Millimol in 1 Liter	Kohlensäure Säuregrad mg H˙ in 1 Liter	Isoacide Salzsäure Konzentration Millimol in 1 Liter	Isoacide Salzsäure Säuregrad mg H˙ in 1 Liter	Molare Acidität der Kohlensäure	Säuregradverhältnis
1	2	3	4	5	6	7
1	38,6	0,11	3,9	3,9	0,10	1 : 36
2	40,7	0,11	4,1	4,1	0,10	1 : 37
3	47,2	0,12	4,9	4,9	0,10	1 : 42
4	81,3	0,16	7,4	7,4	0,09	1 : 48

Ergebnis. Obwohl die Kohlensäure (H_2CO_3) nach ihrer Dissoziationskonstante nur eine sehr schwache Säure ist, besitzt sie im Vergleich mit Salzsäure eine unverhältnismäßig große Acidität, was unter anderem in dem Säuregradverhältnis (Spalte 7) zum Ausdruck kommt.

Für die Auswahl der Säuren waren theoretische und praktische Gesichtspunkte maßgebend. Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen 2 bis 12 so übersichtlich zusammengestellt, daß sie ohne weitere Erläuterungen verständlich sein dürften.

Ein zusammenfassender Vergleich der Tabellen 2 bis 12 zeigt, daß sich die Säuren innerhalb des Geschmacksbereiches hinsichtlich der Acidität in folgende Reihen anordnen lassen:

1. Kohlensäure ($k_1 = 3{,}04 \cdot 10^{-7}$)
1. Weinstein ($k_2 = 2{,}3 \cdot 10^{-6}$)
3. Essigsäure ($k = 1{,}82 \cdot 10^{-5}$)
4. Milchsäure ($k = 1{,}38 \cdot 10^{-4}$)
5. Acetylmilchsäure ($k = 1{,}03 \cdot 10^{-3}$)[1])
6. Salzsäure ($k = \infty$)
7. Weinsäure ($k_1 = 9{,}7 \cdot 10^{-4}$)

wobei die Kohlensäure die kleinste, die Weinsäure die größte Acidität besitzt.

[1]) Die Dissoziationskonstante der Acetylmilchsäure $k = 1{,}03 \cdot 10^{-3}$ wurde zum vorliegenden Zwecke aus der elektrischen Leitfähigkeit einer besonders gereinigten Säure ermittelt.



Tabelle 13.
Molare Acidität und Säuregradverhältnis organischer Säuren bezogen auf Salzsäure.

1. Die molare Acidität einer Säure wird ausgedrückt durch den Quotienten aus den Konzentrationen der isoaciden Lösungen C_1/C_2, wobei C_1 die Konzentration der isoaciden Salzsäure und C_2 die Konzentration der betreffenden Säure ist.
2. Das Säuregradverhältnis ist das Verhältnis der Wasserstoffion-Konzentration der betreffenden Säure zu derjenigen der isoaciden Salzsäure.
3. Die in dieser Tabelle enthaltenen Zahlenwerte wurden durch graphische Interpolation (Kurven) der Versuchswerte gewonnen.

Nr.	Konzentration der Säure Millimol in 1 Liter	Essigsäure		Milchsäure		Acetylmilchsäure		Weinsäure		Weinstein	
		Molare Acidität	Säuregradverhältnis	Molare Acidität	Säuregradverhältnis	Molare Acidität	Säuregradverhältnis	Molare Acidität	Säuregradverhältnis	Molare Acidität	Säuregradverhältnis
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	1	0,75	1 : 8,3	0,81	1 : 2,9	0,87	1 : 1,9	1,35	1 : 2,2	0,60	1 : 12,2
2	2	0,75	1 : 10,0	0,81	1 : 3,6	0,87	1 : 2,1	1,31	1 : 2,7	0,60	1 : 17,4
3	3	0,75	1 : 10,8	0,80	1 : 4,2	0,87	1 : 2,2	1,27	1 : 3,0	0,59	1 : 21,5
4	4	0,73	1 : 11,5	0,80	1 : 4,7	0,86	1 : 2,3	1,27	1 : 3,3	0,58	1 : 24,6
5	5	0,69	1 : 12,1	0,78	1 : 5,1	0,85	1 : 2,4	1,26	1 : 3,6	0,57	1 : 26,6
6	6	0,67	1 : 12,6	0,74	1 : 5,4	0,83	1 : 2,4	1,23	1 : 3,7	0,55	1 : 27,8
7	7	0,64	1 : 13,0	0,72	1 : 5,6	0,80	1 : 2,5	1,20	1 : 3,8	0,54	1 : 29,0
8	8	0,62	1 : 13,2	0,70	1 : 5,7	0,76	1 : 2,5	1,17	1 : 3,9	0,53	1 : 30,2
9	9	0,60	1 : 13,3	0,68	1 : 5,8	0,73	1 : 2,5	1,13	1 : 4,0	0,52	1 : 31,4
10	10	0,59	1 : 13,3	0,66	1 : 5,9	0,70	1 : 2,6	1,10	1 : 4,0	0,51	1 : 32,6
11	11	0,57	1 : 13,4	0,64	1 : 6,0	0,68	1 : 2,6	1,05	1 : 4,1	0,49	1 : 33,8
12	12	0,56	2 : 13,4	0,63	1 : 6,1	0,67	1 : 2,6	1,02	1 : 4,1	0,48	1 : 35,0
13	13	0,55	1 : 13,5	0,61	1 : 6,2	0,65	1 : 2,6	0,99	1 : 4,2	0,47	1 : 36,2
14	14	0,54	1 : 13,6	0,60	1 : 6,3	0,64	1 : 2,7	0,95	1 : 4,2	0,46	1 : 37,4
15	15	0,54	1 : 13,6	0,60	1 : 6,3	0,63	1 : 2,7	0,92	1 : 4,2	0,46	2 : 38,6

Ergebnis. Die molare Acidität der Säuren im Vergleich mit Salzsäure läßt sich nicht durch ein unveränderliches Zahlenverhältnis darstellen, sondern sie ändert sich mit der Konzentration. Mit steigender Konzentration der Lösungen nimmt sie ab.

Die Tabelle 13 bringt ferner die Abhängigkeit der molaren Acidität von der Konzentration der Säuren zum Ausdruck. Sie lehrt, daß sich die molare Acidität der Säuren im Vergleich mit Salzsäure nicht durch ein unveränderliches Zahlenverhältnis darstellen läßt, sondern daß sie sich mit der Konzentration ändert. Mit steigender Konzentration der Lösungen nimmt sie ab.

Auf Grund der Versuchsergebnisse ergibt sich weiterhin folgendes[1]).

Die bisherigen Anschauungen von der ursächlichen Bedeutung des Wasserstoffions für die Erregung des sauren Geschmackes werden ergänzt und vertieft durch die Feststellung, daß die molare Acidität der Gemische von Essigsäure und Milchsäure kleiner ist als die Summe der molaren Aciditäten der Komponenten (vergleiche die Spalten 11 und 12 der Tabelle 8). Die Abnahme des sauren Geschmacks kann im wesentlichen wohl nur bedingt sein durch die Verminderung der Wasserstoffion-Konzentration, die sich beim Vermischen von Lösungen schwacher und mittelstarker Säuren nach dem Massenwirkungsgesetz einstellt.

Säuregrad und Acidität gehen nicht parallel, da die vorstehend für die molaren Aciditäten aufgestellte Säurereihe nicht mit der Anordnung der Säuren nach Maßgabe ihrer Dissoziationskonstanten übereinstimmt. Auch zeigen Lösungen von Weinsäure und Acetylmilchsäure, die nahezu gleichen Dissoziationsgrad besitzen, sehr verschiedene Aciditäten. Dies kommt besonders deutlich zum Ausdruck bei isohydrischen Lösungen, d. h. Säurelösungen von gleicher Wasserstoffion-Konzentration. Mischt man solche Lösungen, so ändert bekanntlich keine ihren Dissoziationszustand; es bleibt also der Säuregrad des Gemisches unverändert gleich dem der Komponenten. Da die Acidität solcher Lösungen und Gemische einen Einblick in die Beziehungen der Anionen und nicht dissoziierten Molekeln zum sauren Geschmack erwarten läßt, wurden einige vorläufige Versuche in dieser Richtung angestellt, die in Tabelle 14 aufgeführt sind. Die Lösung 1 von der Acidität 4,9

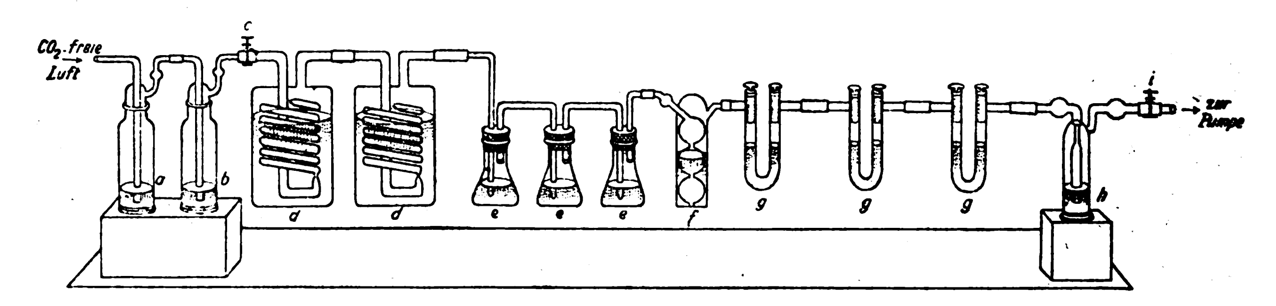
Tabelle 14.
Geschmacksversuche mit isohydrischen Lösungen.

Nr.	Essigsäure Millimol in 1 Liter	Milchsäure Millimol in 1 Liter	[H˙] Milligramm in 1 Liter	Acidität Millimol Salzsäure in 1 Liter
1	2	3	4	5
1	8	—	0,37	4,9
2	—	1,4	0,37	1,1
3	4	0,7	0,37	3,3

[1]) Wegen der Einzelheiten muß auf die demnächst zu veröffentlichende ausführliche Abhandlung verwiesen werden.

ist isohydrisch mit der Lösung 2 von der Acidität 1,1. Mischt man gleiche Volumina dieser beiden Lösungen, so erhält man Lösung 3, und dabei geht die Acidität auf 3,3 zurück. Rein qualitativ tritt also beim Mischen dieser isohydrischen Lösungen von Essigsäure und Milchsäure dieselbe Wirkung ein wie beim Mischen nicht isohydrischer Lösungen, nämlich eine Verminderung der Acidität. Während aber im letzteren Falle gleichzeitig ein Rückgang der Wasserstoffion-Konzentration erfolgt, im ersteren dagegen der Säuregrad konstant bleibt, so ist daraus zu schließen, daß die Verminderung der Acidität in diesem Falle nicht durch einen Rückgang der Konzentration der Wasserstoffionen, sondern durch eine Änderung der Konzentration der anderen in der Lösung vorhandenen Ionen und Molekeln bedingt ist. Damit ist nachgewiesen, daß auch die Säureanionen bzw. nicht dissoziierten Molekeln an der Erregung des sauren Geschmackes beteiligt sind. Hierbei wird allerdings vorausgesetzt, daß nur die gelösten Stoffe für die Geschmackserregung in Frage kommen und nicht andere Faktoren wie Dampfdruck, Diffusionskoeffizient, Oberflächenspannung usw. Leider gestatten diese wenigen mit isohydrischen Lösungen angestellten Versuche noch nicht, weitere Schlüsse zu ziehen. Pufferlösungen können trotz verschwindend kleiner Wasserstoffion-Konzentration noch verhältnismäßig große Acidität besitzen. So ist nach Tabelle 4 eine Milchsäurepufferlösung, die 8 Millimol Milchsäure und 36 Millimol Kaliumlactat in 1 Liter enthält, isoacid mit einer Salzsäurelösung (4,3 Millimol Salzsäure in 1 Liter), deren Säuregrad etwa 144 mal größer ist. Bei Essigsäure-Kaliumacetat-Pufferlösungen (Tabelle 2) beträgt das Säuregrad-Verhältnis bei gleicher Konzentration sogar etwas über 1000.

Da sich die Acidität der flüchtigen Säuren Kohlensäure und Essigsäure unverhältnismäßig groß erwies, wurden auch Versuche angestellt, um Beziehungen zwischen dem Säurepartialdruck (Dampfdruck) der Lösungen und deren Acidität aufzusuchen. Einen weiteren Anlaß hierzu gab die oft beobachtete gegenseitige Ergänzung von Geruch und Geschmack. Die Annahme, daß der Geschmack auch vom Dampfdruck abhängt, erscheint um so begründeter, als nach unseren bisherigen Untersuchungen in Pufferlösungen mit zunehmendem Gehalt an Neutralsalz der Partialdruck der Säure merklich ansteigt. Dadurch würde der unverhältnismäßig geringe Rückgang der Acidität der Pufferlösungen eine befriedigende Erklärung finden. Der Dampfdruck der Essigsäure und Milchsäure in der Essigsäure-Kaliumacetat- bzw. Milchsäure-Kaliumlactat-Pufferlösung wurde auf dynamischem Wege ermittelt durch Durchleiten eines Luftstromes durch die Lösung und Bestimmung des mitgeführten, in geeigneten Vorlagen aufgefangenen Säuredampfes. Die Versuchsanordnung wird durch die nebenstehende Figur veranschaulicht.



a = Waschflasche mit Kalilauge zur Befreiung des Luftstromes von Kohlendioxyd. Der Luftstrom war schon vor Eintritt in die Waschflasche durch Durchleiten durch ein langes System von Natronkalkröhren und von mit Kalilauge beschickten Waschflaschen von Kohlendioxyd weitgehend befreit.

b = Waschflasche mit reinem Wasser.

c = Schraubenquetschhahn zur Regelung des Luftstromes.

d = 2 mit der zu untersuchenden Lösung gefüllte Sättigungsgefäße[1]).

e = Vorlagen, gefüllt mit $^n/_{10}$ Barytwasser, zur Absorption des Säuredampfes.

f = Kaliapparat mit Wasser beschickt zur Sättigung des Luftstromes mit Wasserdampf.

g = 3 Chlorcalciumröhren zur Absorption des Wasserdampfes.

h = Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure zum Schutze der Chlorcalciumröhren bei einem etwaigen Stillstand oder Rückstoß der Luft.

i = Schraubenquetschhahn zur Regelung des Luftstromes, so daß 20 bis höchstens 30 Luftblasen in 1 Minute durch die Gefäße hindurchgehen.

Die Handhabung des Apparates und die Berechnung des Säuredampfdruckes sollen in einer späteren ausführlichen Abhandlung beschrieben werden. Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen 3 und 5 graphisch dargestellt. Obwohl

[1]) Es wurden Schlangenrohre nach Gahl benutzt. [Ph.Ch. 33, 178 (1900).] Vgl. auch Will und Bredig, B. 22, 1084 (1889).

die Versuchsfehler infolge des geringen Dampfdruckes der Essig- bzw. Milchsäure in wäßriger Lösung, ziemlich erheblich sind, genügt die Genauigkeit dieses Bestimmungsverfahrens für den vorliegenden Zweck. Die Versuche werden fortgesetzt.

Schließlich sei noch auf eine Analogie zwischen der sauren und süßen Geschmacksempfindung hingewiesen, die sich bei einem Vergleich der in den vorstehenden Tabellen niedergelegten Ergebnisse mit denjenigen unserer Untersuchungen über die künstlichen Süßstoffe Saccharin und Dulcin ergibt[1]). Diese Analogie wird besonders deutlich, wenn man die Versuchsergebnisse graphisch darstellt (Tabellen 15 und 16). Trägt man auf der Abszisse eines Koordinatensystems die Konzentration der Säure bzw. des Süßstoffes und auf der Ordinate die Konzentration der isoaciden Salzsäure bzw. der isodulcen Zuckerlösung auf, so stellen die entstehenden Kurven unmittelbar den sauren Geschmack (Acidität) bzw. den süßen Geschmack (Dulcität) dar. Die Kurven verlaufen sehr gleichartig und sind in ihrem oberen Teile nahezu linear, d. h. der saure bzw. der süße Geschmack steigt in diesem Gebiete der größeren Konzentration gleichmäßig an, während in den verdünnteren Lösungen der Anstieg steiler ist. Darnach bringt eine Erhöhung der Konzentration sowohl bei den Säuren als auch bei den Süßstoffen in verdünnteren Lösungen eine wesentlich stärkere Geschmacks-

Abhängigkeit der molaren Acidität und des Süßungsgrades von der Konzentration der Lösung.

Tabelle 15.
Die Abhängigkeit der molaren Acidität von der Konzentration der Lösung.

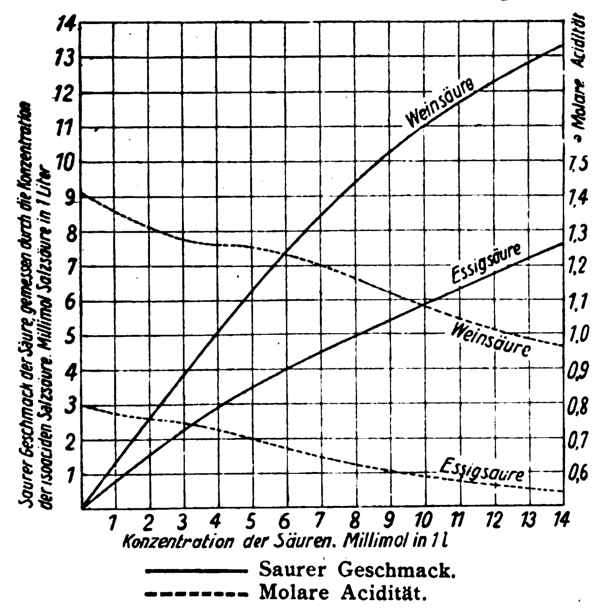
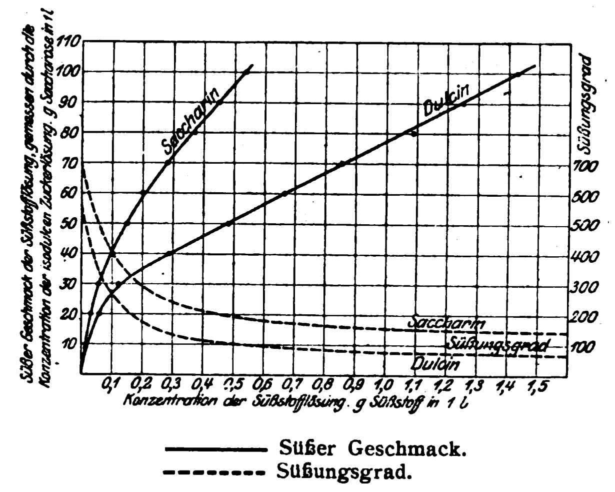


Tabelle 16.
Die Abhängigkeit des Süßungsgrades von der Konzentration der Lösung.

Diese graphische Darstellung wurde der Abhandlung von Fr. Auerbach, Die Süßkraft der künstlichen Süßstoffe, entnommen. (Die Naturwissenschaften 1922, S. 710.)



wirkung hervor als in den konzentrierteren. Dies bedeutet, daß ebenso wie der Süßungsgrad auch die molare Acidität keine konstante Größe darstellt, sondern sich mit der Konzentration in ziemlich weiten Grenzen ändert. Beide nehmen mit steigender Konzentration weniger ab als die Konzentration der Stoffe zunimmt. Diese Ähnlichkeit zwischen Süß und Sauer gibt zu der Vermutung Anlaß, daß für alle 4 Geschmacksqualitäten: süß, sauer, salzig, bitter analoge Beziehungen bestehen.

6. Zusammenfassung und praktische Nutzanwendung.

1. Die bisher üblichen Methoden zur Untersuchung der Acidität der Säuren, darunter auch die Schwellenwertmethode, sind mit erheblichen Mängeln behaftet und besonders für quantitative Bestimmungen wenig geeignet.

2. Die von der Psychophysik übernommene Konstanzmethode hat sich ebenso wie bei den Untersuchungen über den süßen Geschmack als ein brauchbares und zuverlässiges Verfahren zu vergleichenden Versuchen über den sauren Geschmack erwiesen. Die nach der Konstanzmethode ermittelten Zahlenwerte dürfen den Anspruch erheben, als Maßstab für den sauren Geschmack zu gelten.

3. Es wird bestätigt, daß das Wasserstoffion von ursächlicher Bedeutung für die Erregung des sauren Geschmacks ist. Neben der Konzentration der aktuellen Wasserstoffionen scheint auch die der potentiellen eine Rolle zu spielen.

[1]) Z.El.Ch. 27, 539 (1921).

4. Säuren von nahezu gleicher Dissoziationskonstante wie z. B. Acetylmilchsäure und Weinsäure können ebenso wie isohydrische Lösungen sehr verschiedene Acidität besitzen. Damit ist nachgewiesen, daß die Säureanionen bzw. nicht dissoziierten Molekeln an der Erregung des sauren Geschmackes beteiligt sind.

5. Die elektrolytische Dissoziationstheorie allein gibt keine ausreichende Erklärung für das Zustandekommen des sauren Geschmackes, sondern es wirken noch andere Faktoren mit. Nach angestellten Versuchen scheint die Annahme begründet zu sein, daß der saure Geschmack auch vom Dampfdruck der Säure abhängt.

6. Die Einführung der neuen Begriffsbestimmungen und Maßeinheiten: Geschmackstönung, Acidität, spezifische und molare Acidität, Aciditätseinheit und molare Aciditätseinheit, Säuregrad-Verhältnis macht umständliche Beschreibungen entbehrlich, erleichtert das Verständnis für die oft sehr verwickelt liegenden Verhältnisse und ermöglicht eine einheitliche Beurteilung der Säuren hinsichtlich ihres Geschmackes.

7. Durch die zahlenmäßige Feststellung der spezifischen Acidität bzw. der Aciditätseinheit wird die Berechnung der Konzentrationen isoacider Säurelösungen ermöglicht.

Die Aciditätseinheit ist besonders in der Praxis geeignet zur Herstellung von Säurelösungen, die eine bestimmte Acidität haben sollen, z. B. von Milchsäure- oder Weinsäurelösungen für Speisezwecke.

8. Nach ihrer spezifischen bzw. molaren Acidität lassen sich die untersuchten Säuren innerhalb des Geschmacksbereiches in die Reihe ordnen:

1. Kohlensäure
2. Weinstein
3. Essigsäure
4. Milchsäure
5. Acetylmilchsäure
6. Salzsäure
7. Weinsäure,

wobei die Kohlensäure die kleinste, die Weinsäure die größte Acidität besitzt. Diese Reihe steht in mehrfachem Widerspruch mit der Anordnung der Säuren nach ihren Dissoziationskonstanten.

9. Die molare Acidität der Säuren ist keine konstante Größe, sondern nimmt mit steigender Säurekonzentration langsam ab.

10. Zwischen dem sauren und süßen Geschmack besteht insofern eine Analogie, als die spezifische Acidität der Säuren ähnlich wie der Süßungsgrad der künstlichen Süßstoffe Saccharin und Dulcin keine konstante Größe ist, sondern sich mit der Konzentration in ziemlich weiten Grenzen ändert.

11. Gewisse Analogien zwischen süßem und saurem Geschmack geben zu der Vermutung Anlaß, daß für alle 4 Geschmacksqualitäten: süß, sauer, salzig, bitter ähnliche Beziehungen bestehen.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung bedeuten einen weiteren Fortschritt auf dem Gebiete der Bromatik, d. h. der Lehre von der Zubereitung der Speisen nach wissenschaftlichen und wirtschaftlichen Grundsätzen. Dieser Fortschritt ist um so wichtiger, als bei dem gegenwärtig bestehenden und voraussichtlich noch lange anhaltenden Mangel an Lebensmitteln in Deutschland aus ihnen der größtmögliche Nutzen in bezug auf Nähr- und Genußwert herausgewirtschaftet werden muß. Die Untersuchung zeigt ferner, daß es möglich ist, auch auf schwierigen Gebieten wie dem der Geschmacksempfindung, die auf der Grenze liegt zwischen Chemie und Physiologie, nutzbringende Arbeit zu leisten. Diese Tatsache lehrt in überzeugender Weise, wie notwendig es ist, die lebensmittelchemische Forschungsarbeit vielmehr zu fördern als bisher.

Landhaus Klosterhof in Lorenzkirch bei Strehla (Elbe) im September 1922.

Herr H. v. Euler.

MESSUNGEN ÜBER ADSORPTION.

Nach einer von E. G. Rudberg ausgeführten Untersuchung.

Mit 2 Figuren

Meine Mitteilung bei der vorjährigen Versammlung der Bunsengesellschaft[1]) betraf die Konzentrationsänderungen, die eintreten, wenn eine verdünnte Silbernitratlösung mit einer Silber- oder Goldoberfläche von gemessenen Dimensionen in Berührung kommt.

Es hatte sich gezeigt, daß bei geeigneter Versuchsanstellung diese Konzentrationsänderungen analytisch mit der Genauigkeit von einigen Prozenten gemessen werden konnten. Auch der Einfluß der Konzentration der Lösung auf diesen Vorgang konnte durch eine gut reproduzierbare Kurve dargestellt werden. Die Hauptschwierigkeiten liegen in der Messung der Metalloberfläche. Aber gerade die exakte Bestimmung der Größe der sorbierenden Oberfläche ist wichtig; denn die zahlenmäßige Feststellung der Größen:

$$\frac{\text{Anzahl sorbierter Moleküle}}{\text{Einheit der Oberfläche}}, \text{ bzw. } \frac{\text{Anzahl sorbierter Moleküle}}{\text{Anzahl Moleküle in der sorbierenden Oberfläche}}$$

dürfte gegenwärtig eine der wichtigsten experi-

[1]) Euler, Z.El.Ch. — Siehe auch Euler und Zimmerlund, Sv. Vet. Akad Arkiv f. Kemi 8, Nr. 14 (1921).

mentellen Aufgaben beim Studium der Adsorption sein. Edelmetalloberflächen scheinen für solche Messungen ein günstigeres Versuchsobjekt zu bilden, als die oft untersuchten Pulver von Kohle, Kaolin u. dgl., bei denen die Bestimmung der Oberfläche und die Erkenntnis des chemischen Vorganges Schwierigkeiten bietet, während die Ausbildung der elektrischen Doppelschicht zwischen Metall und seiner Salzlösung verhältnismäßig einfach und durch den Zusammenhang mit der Nernstschen Theorie besonders interessant ist.

Nachdem durch unsere ersten Messungen[1]) die Größenordnung des Effektes festgestellt war, hatten wir statt Metallpulver Goldblatt als Sorbens angewandt. Nun waren, obwohl das Material beim Schütteln zerrissen wurde, die adsorbierenden Flächen genauer bestimmbar, aber die Goldblätter zeigten eine Tendenz, zu dickeren Schichten zusammenzukleben und die Beschaffenheit des Absorbenden an sich machte Prüfungen mit anderen Oberflächen der gleichen Metalle wünschenswert. Wir sind deshalb zu eigentlichen Metallblechen übergegangen, wo die Fehler in den Dimensionsbestimmungen sicher unter diejenigen der Analyse herabgedrückt werden konnten, obwohl wir mit kleineren Oberflächen arbeiten mußten.

Die Bleche[2]) wurden so gerollt, daß ihre gesamte Oberfläche frei war. Die Rollen wurden mit der Silbernitratlösung in durch eingeschliffene Stopfen verschließbaren Glasröhren bis zur Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes maschinell geschüttelt.

Ich teile nun gleich in aller Kürze die neuen Resultate in Kurven mit:

Goldblech- und Silbernitratlösungen.

Oberfläche: 5,296 dm². — Dicke des Bleches: ca. 0,2 mm. — Zusammensetzung: 97,6 % Gold, 2,4 % Kupfer. — Vorbehandlung mit 4-n. Salpetersäure, darauf mit Wasserdampf. — 5 cm³ Silbernitratlösung.

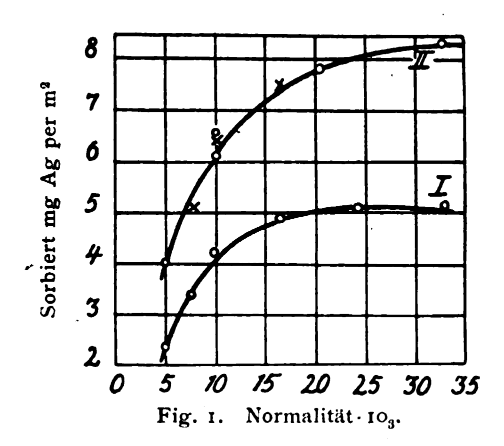


Fig. 1. Normalität · 10_3.

Die Kurve I der Fig. 1 steigt im Gebiet der niederen Silberkonzentrationen geradlinig, krümmt sich dann und nähert sich asymptotisch einem Grenzwert, der zu 5,5 mg Ag geschätzt werden kann.

In ähnlicher Weise haben wir neue Versuche angestellt mit

Silberblechen und Silbernitratlösungen.

Die wie oben angegeben gerollten Bleche wurden zur vollständigen Reinigung der Oberfläche zuerst mit Wasserdampf, dann mit Alkoholdampf behandelt, dann mit Wasser gespült und schließlich bei 100° getrocknet.

Wir geben die Versuche mit 2 Blechen von verschiedener Größe an: Oberflächen: 3,111 dm² und 6,238 dm². — Silbergehalt: 99,98 %. — 5 cm³ Silbernitratlösung.

Die mit den beiden Blechen erhaltenen Punkte lassen sich durch die Kurve II Fig. 1 gut zusammenfassen, obwohl die Oberflächen des sorbierenden Metalls in beiden Fällen sich um rund 100 % unterscheiden. Die Verlängerung der Kurve II, welche wie die der Kurve I einen asymptotischen Verlauf zeigt, ergibt als Maximalwert der Sorption per m² 8,5 bis 9,0 mg Ag. Unsere neuen Versuche ergeben für die Silberoberflächen also eine rund 75 % größere adsorbierte Menge Ag als für die Goldoberflächen.

In einer Diskussion hat mich Herr Kollege V. Kohlschütter darauf aufmerksam gemacht, daß die größere Sorption an Silber darauf beruhen kann, daß nach der von Bose aufgestellten Gleichung

$$Ag + Ag^{\cdot} = Ag_2^{\cdot}$$

eine Bindung der einatomigen Silberionen an das Metall eintritt.

Daß im untersuchten Gebiet die Menge des sorbierten Silbers nur proportional der Metalloberfläche und unabhängig von der Anzahl cm³ der angewandten Lösung ist, wird, abgesehen von früheren Versuchen, aus folgenden Zahlen ersichtlich:

Norm. $9,87 \cdot 10^{-3}$

Vol. d. Lösung ccm	mg Ag per m²
2	6,3 ± 0,3
5	6,2 ± 0,9
7	7,0 ± 0,9

Die bei diesen Versuchen wirksame Oberfläche ist durch die seitlichen Ausmaße der Bleche bestimmt worden, unter Annahme, daß die Unebenheiten zu vernachlässigen sind; weder makroskopisch noch mikroskopisch waren Unebenheiten an den untersuchten Blechen zu beobachten. Da es sich aber bei der Ausbildung der zwischen dem Metall und der Silberlösung auftretenden Doppelschicht um atomare Dimensionen handelt, so war immerhin die Möglichkeit gegeben, daß die Ober-

[1]) Euler und Hedelius, Sv. Ved. Akad. Arkiv f. Kemi 7, Nr. 31 (1920).

[2]) Die Goldbleche sind mir in entgegenkommendster Weise vom Vorstand des K. schwedischen Münzamtes, Herrn Münzdirektor K. A. Wallroth, zur Verfügung gestellt worden, wofür ich auch hier verbindlichst danke.

fläche hinsichtlich dieser Dimensionen „rauh" und somit in Wirklichkeit bedeutend größer war, als sich aus der Messung der Seitenlängen ergeben hatte.

Um zunächst Anhaltspunkte darüber zu gewinnen, wie sich die Sorption mit der Beschaffenheit der Oberfläche ändert, wurde ein Silberblech in einer Stockholmer Silberwerkstätte mit Hochglanzpolitur versehen, ein anderes Blech wurde mit 4-norm. Salpetersäure bei 50° während 15 Minuten angeätzt und dann gereinigt. Die Resultate werden aus nachstehender Tabelle ersichtlich.

Durch die beiden in entgegengesetzter Richtung gehenden Behandlungen ist keine wahrnehmbare Änderung des Sorptionsvermögens eingetreten; im Gegenteil ist die Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen dieser Präzisionsanalysen überraschend gut.

Silberblech	norm. 10^3	Sorbiert mg Ag per m² beobachtet	Sorbiert mg Ag per m² aus Kurve II interpol.
Poliert	9,87	6,2 ± 0,9	6,3
2,951 dm²	16,6	7,5 ± 0,9	7,5
	24,4	8,0 ± 0,9	8,1
Geätzt	9,87	6,4 ± 0,5	6,3
6,158 dm²	9,87	6,4 ± 0,5	6,3
	9,87	6,4 ± 0,5	6,3

Der Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit des sorbierenden Metalls ist wesentlich für die Auswertung der Messungen, zunächst für die Beantwortung der Frage, ob eine einzige Sorptionsschicht (Doppelschicht im Sinne von Helmholtz-Nernst) vorliegt oder ein Adsorptionsgebiet mit Konzentrationsgefälle nach der Vorstellung von Polányi.

Einige neuere optischen Methoden erlauben zwar relative Messungen des Glanzes von Oberflächen zu machen, geben aber keine absoluten Werte über den Grad der Rauheit, also über das Ausmaß der Erhebungen und Vertiefungen gegen eine ideale Fläche. Da die zu messenden Größen unterhalb der Wellenlänge der sichtbaren Strahlen liegen, so konnte auch nicht erwartet werden, durch optische Untersuchungen mit sichtbaren Strahlen weiter zu kommen. Mehr Aussicht auf Erfolg boten Untersuchungen mit Röntgenstrahlen.

Es fehlt hier die Zeit, auf die hierüber bereits vorliegenden Versuche einzugehen; ich nenne unter den Autoren, die sich mit der Orientierung der Einzelkristallen im bearbeiteten Metall beschäftigt haben, Hupka[1]), Nishikawa[2]) und besonders Polányi[3]).

Mein Kollege G. Aminoff hatte die Freundlichkeit, von dem benutzten Goldblech einige Laue-Aufnahmen zu machen. Dabei ergab sich eine ausgesprochene Orientierung der Einzelkristalle. Die Aufnahmen zeigten eine zweizählige Symmetrie; die Rombdodekaederflächen schienen angenähert in der Oberfläche des Bleches zu liegen.

[1]) Hupka, Ph.Z. **14**, 623 (1913.

[2]) Nishikawa und Asahara, Ph.Rev. **15**, 38 (1920).

[3]) Polányi, Z.Ph. **7**, 181 (1921) und neuere Arbeiten.

Von der Temperatur ist die per m² Goldfläche sorbierte Ag-Menge innerhalb der Fehlergrenzen ganz unabhängig. Mit einer Silbernitratnormalität von 0,00987 wurden Versuchsreihen bei 0° und bei 50° angestellt. Die Sorption per m² betrug durchweg 4,2 ± 0,6 mg Ag. Die Dichte der Doppelschicht scheint sich also in diesem Intervall mit der Temperatur nicht zu verändern.

Auffallender war, daß auch eine starke Veränderung des Lösungsmittels den gefundenen Adsorptionswert nicht verschob. Unsere diesbezüglichen Versuche sind mit Lösungen von Silbernitrat in 96%igem Alkohol angestellt. Die mit einem Silberblech erhaltenen Punkte schließen sich an die (hier ausgezogene) Kurve der Fig. 2 an. Daß bei den zwei höchsten $AgNO_3$-Konzentrationen Abweichungen vorkommen, hängt vermutlich mit Reduktionserscheinungen des Silbernitrats in 96%igen Alkohol zusammen. Die Untersuchung eines wasserfreien Lösungsmittels steht noch aus.

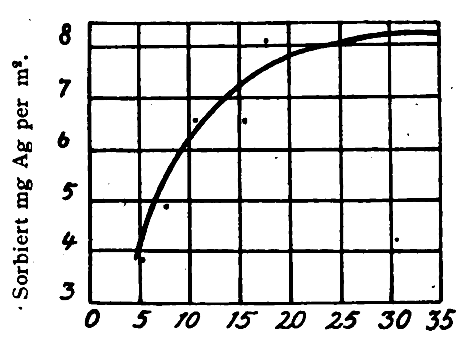


Fig. 2. Normalität · 10³.

Um zu untersuchen, ob und in welchem Grad hier Adsorptionseffekte anderer Art, als die durch die Ausbildung der Doppelschicht bedingten auftreten, wurden auch Versuche mit Alkalisalzen ausgeführt, wobei die Konzentration des Anions untersucht wurde. Zwei Versuchsreihen an den Silberblechen I und II mit Natriumsulfatlösung von der Konzentration 0,0260 molar ließen indes keine Adsorption erkennen. Die Empfindlichkeit unserer Methode dürfte einer Adsorption von ± 0,002 Millimol Na_2SO_4 entsprechen, was im ungünstigsten Fall (Versuch am Silberblech I) per m² eine Adsorption von ± 0,06 Millimol Na_2SO_4 bedeuten würde.

Ein analoges negatives Resultat wurde am System Goldblech H_2SO_4 gefunden.

Im System Silber-Alkalichlorid wird leicht eine Adsorption vorgetäuscht. Eine eingehende Kontrolle früherer Versuche hat ergeben, daß Kaliumchlorid weder an reinen Gold- noch an reinen Silber-Oberflächen sorbiert wird, daß aber bei ungeeigneter Vorbehandlung Oxydüberzüge entstehen können, die mit dem Kaliumchlorid unter Bildung von AgCl reagieren. Wir haben diese Verhältnisse am System Silber-Ammoniumrhodanid

näher untersucht und werden an anderer Stelle darüber Mitteilung machen. An reinen Metalloberflächen tritt auch bei Ammoniumrhodanid keine Sorption ein, welche die Fehlergrenzen unserer Methodik überschreitet.

Aus den ersten für 1 m^2 Silberoberfläche gefundenen Sorptionswerten, die an Silberpulver ermittelt worden waren, wurde unter Benützung der Avogadroschen Zahl der Atomdurchmesser der sorbierten Silberatome berechnet, unter der Voraussetzung, daß sämtliche Atome in einer molekularen Schicht liegen. Es hatte sich aus den Messungen von Hedelius an Silberpulver ergeben $0,7 \cdot 10^{-8}$ cm. Die darauf folgenden Versuche von Zimmerlund und lieferten für die Sorption an Blattgold den Wert $1,2 \cdot 10^{-8}$ cm. Aus den hier mitgeteilten Messungen, bei denen die seitlichen Dimensionen der sorbierenden Metallflächen mit sehr geringen Fehlern bestimmt sind, erhalten wir die Zahlen:

an Silberfläche $1,4 \cdot 10^{-8}$ cm,
an Goldfläche $1,8 \cdot 10^{-8}$ cm.

Auch diese Werte sind nicht unerheblich kleiner, als diejenigen, die anderweitig für den Atomdurchmesser gefunden sind. Stellt man sich vor, daß das sorbierte Silber seine Ladung abgegeben hat und eine metallische Oberflächenschicht auf der Silber- oder Goldunterlage bildet, so würde man einen Wert erwarten können, welcher der für Silber von Vegard gefundenen Gitterkonstante entspricht, nämlich $4,06 \cdot 10^{-8}$ cm.

Berechnet man das aus der Lösung sorbierte Silber als Ionen, so sollte sich der von Lorenz berechnete Ionendurchmesser $2,7 \cdot 10^{-8}$ ergeben.

Berechnet man umgekehrt mit dem den gegenwärtigen Annahmen entsprechenden Ionendurchmesser $2,8 \cdot 10^{-8}$ cm die Fläche, die bei unseren Versuchen durch die sorbierten Silbermengen bedeckt wird, so kommt man auf die Werte

2,4 m^2 für unser Goldblech.

Man käme also, wenn man die nach Vegard und nach Lorenz eingeführten Durchmesser für exakt hält, zum Schluß, daß die sorbierte Silbermenge nicht in einer einzigen Atomschicht Platz findet.

Fast genau im gleichen Verhältnis, in dem wir die sorbierende Schicht zu klein finden, findet sie Paneth[1]) bei seinen interessanten Messungen der Adsorption von Ponceau an Bleisulfat zu groß. Langmuirs[2]) Versuche beziehen sich auf adsorbierte Gase und sind mit den an Lösungen gewonnenen Resultaten nicht ohne weiteres vergleichbar.

Ebensowenig wie früher möchte ich jetzt aus unseren experimentellen Ergebnissen endgültig den Schluß ziehen, daß sich an unseren Metalloberflächen ein Adsorptionsraum im Sinne von Eucken[3]) und Polányi[4]) ausgebildet hat[5]).

Die Abweichungen vom berechneten Wert möchte ich darauf zurückführen, daß auch poliertes Metall noch Unebenheiten bis zur Höhe von 10^{-6} cm aufweist, wodurch die wirkliche Oberfläche die scheinbare an Größe bedeutend übertrifft.

Da in den von uns untersuchten Fällen, wo die Adsorptionsmaxima mit analytischen Fehlern von höchstens 10 % behaftet sind, die Bestimmung der Sorptionsfläche aus den Seitenlängen höchstens mit einem Fehler von 1 % behaftet sind und da die bei Verwendung von Glaspulvern und ähnlichem Material auftretenden Unsicherheiten sich hier nicht geltend machen, so scheint es mir sogar nicht ganz ausgeschlossen, daß man, exakte Zahlen für die Atomdurchmesser vorausgesetzt, aus unseren Adsorptionswerten wenigstens Anhaltspunkte über die wirkliche Oberfläche des sorbierenden Metalls, also über den Grad der Rauheit gewinnen kann.

1) Paneth, Z.Ch. **101**, 480 (1922).
2) Langmuir, Am.So. **39**, 1848 (1917); **40**, 1361 (1918).
3) Eucken, Verh. d. Deutsch. physik. Ges. **16**, 345 (1914).
4) Polányi, Verh. d. Deutsch. physik. Ges. **18**, 55 (1916). Weitere Angaben siehe in der interessanten Arbeit von Sven Odén, Sv. Vet. Akad. Arkiv/Kemi **7**, Nr. 26 (1920).
5) Vgl. hierzu auch die Kritik von Br. Gustaver, Koll.Bei. **15**, Heft 8—12 (1922).

Herren Otto Warburg und Erwin Negelein:

ÜBER DEN ENERGIEUMSATZ BEI DER KOHLENSÄUREASSIMILATION.

Die Versuche, über die wir berichten, sind zum Teil in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, in dem Laboratorium der Herren Emil Warburg und Carl Müller ausgeführt worden, zum Teil in dem Biologischen Institut in Dahlem,

I. Fragestellung.

Nach der Energiegleichung der Kohlensäureassimilation

$$6\{CO_2\} + 6(H_2O) = [C_6H_{12}O_6] + 6\{O_2\} - 674000 \text{ cal}$$

nimmt die Energie pro Mol gebildeten Zuckers um 674000 cal zu; wir gewinnen, wie wir uns ausdrücken können, pro Mol gebildeten Zuckers 674000 cal „chemische" Energie.

Die Erfahrung lehrt, daß wir der assimilierenden Pflanzenzelle stets mehr an Strahlungsenergie zuführen müssen, als wir an chemischer Energie gewinnen. Nur ein Teil der absorbierten Strahlungsenergie wird also bei der Kohlensäureassimilation in chemische Energie verwandelt und bleibt als solche zur Verfügung der Pflanzenzelle, der Rest wird als Wärme und als Fluorescenz-

strahlung an die Umgebung wieder abgegeben. Die Frage, wie groß dieser Anteil ist, ist aus verschiedenen Gründen von Interesse und soll uns im folgenden beschäftigen. Bezeichnen wir die absorbierte Strahlungsenergie mit E, die gleichzeitig gewonnene chemische Energie mit U, so ist es der Quotient U/E, der uns interessiert.

Die so gestellte Frage soll zunächst noch etwas enger gefaßt werden. Tragen wir die pro Sekunde absorbierte Strahlungsenergie auf der Abszissenachse, die pro Sekunde gewonnene chemische Energie auf der Ordinatenachse auf, so erhalten wir eine nach der Abszissenachse geneigte Kurve (Fig. 1). Das Verhältnis U/E ändert sich also mit der Intensität der absorbierten Strahlung. Je intensiver die Strahlung, um so geringer ist der in chemische Energie verwandelte Bruchteil. U/E, das mit wachsender Intensität unbegrenzt kleiner wird, nähert sich mit sinkender Intensität einem Grenzwert. Dieser Grenzwert ist es, mit dem allein wir uns beschäftigen werden, der Energieumsatz bei sehr kleinen Intensitäten, genauer ausgedrückt, $\lim \frac{dU}{dE}$ für $E = 0$ (in der Figur der Tangens des Winkels, unter dem die Kurve aus dem Koordinatenanfangspunkt aufsteigt).

Den Grenzwert $\frac{dU}{dE}$ für $E = 0$ bezeichnen wir kurz als die „Ausbeute" bei der Kohlensäureassimilation. Wir finden sie entweder, indem wir U für einen sehr kleinen Wert von E messen, oder, was aus methodischen Gründen vorzuziehen ist, indem wir zwei Punkte der Kurve (Fig. 1) für

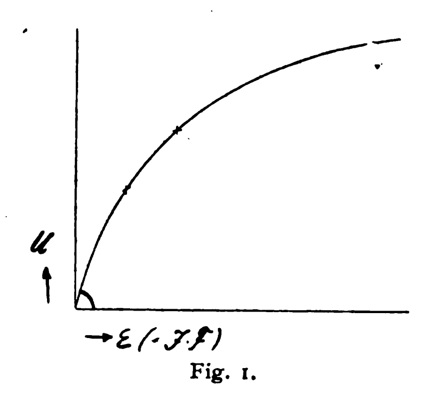


Fig. 1.

größere Werte von E ermitteln und mit Hilfe des stets gegebenen dritten Punkts — $U = 0$ für $E = 0$ — den Grenzwert durch Interpolation berechnen.

II. Methoden.

Einfache Methoden zur Messung der Größen E und U sind folgende:

In einen Glastrog, dessen Querschnitt die Form der Fig. 2 hat, bringen wir eine Suspension grüner Pflanzenzellen. Die Strahlung tritt in vertikaler Richtung von unten durch den Boden des Troges

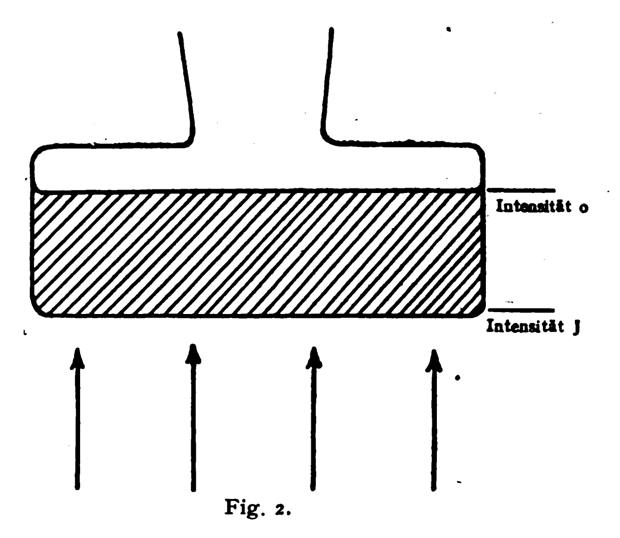


Fig. 2.

ein, ihre Intensität J an der Eintrittsstelle wird durch eine bolometrische Messung in cal/sec/qcm gefunden. I, mit der Grundfläche F des Troges multipliziert, ergibt die pro Sekunde in den Trog eingestrahlte Energie.

Da die Messung der Absorption schwierig ist — die Zellsuspension ist ein „trübes Medium" —, macht man die Zellsuspension so dicht, daß die Strahlung in dem Trog vollständig absorbiert wird. Die Intensität an der Austrittsstelle ist dann Null und die in dem Trog pro Sekunde absorbierte Energie

$$E = IF.$$

Die Werte der Abszissen unsrer Kurve ergeben sich also durch je eine bolometrische Messung.

Zur Bestimmung der gewonnenen chemischen Energie — der Ordinaten unsrer Kurve — verbinden wir den Trog mit einem Flüssigkeits-Manometer. Der Gasraum des Troges enthält eine Mischung von Kohlensäure und Luft, die Flüssigkeit ist mit der gleichen Gasmischung gesättigt. Wird Kohlensäure assimiliert, so nimmt der Gasdruck in dem Trog zu, weil Sauerstoff in Wasser schwerer löslich ist, als Kohlensäure. Hält man gewisse Bedingungen in bezug auf die Abmessungen des Apparates ein und sorgt man durch Schütteln, daß Gas und Flüssigkeitsphase stets praktisch im Absorptionsgleichgewicht sind, so liefert die Anwendung der Gasgesetze und des Henrischen Absorptionsgesetzes einen einfachen Ausdruck für die umgesetzte Gasmenge, die einer beobachteten Druckänderung entspricht.

Da mit der Entwicklung eines Mols Sauerstoff 112300 cal chemische Energie gewonnen werden, so ist, wenn v ccm Sauerstoff entwickelt sind,

$$U = v \frac{112300}{22400} \text{ cal.}$$

Die bei Bestrahlung beobachteten Druckänderungen, reduziert auf die Sekunde, ergeben also die Werte von U für die dazugehörigen Werte von E.

Was die Genauigkeit anbetrifft, so beträgt der Fehler bei der Messung von E etwa 1%, bei der Messung von U etwa 5%, in bezug auf die Ausbeute mithin etwa 5%.

III. Resultate.

Bestimmt man mit Hilfe der beschriebenen Methoden die Ausbeute unter konstanten äußeren Bedingungen — in demselben Spektralbezirk, bei derselben Temperatur, demselben Kohlensäuredruck —, so findet man sie außerordentlich verschieden je nach der Herkunft des zur Messung verwendeten Zellmaterials. Die Ausbeute ist also abhängig von den besonderen Lebensbedingungen, unter denen die Zellen entstanden sind und es erscheint zunächst unmöglich, auf unsre Frage eine bestimmte Antwort zu geben.

Doch wird offenbar ein Wert der Ausbeute existieren[1]), der, wie die Zellen auch entstanden sein mögen, nicht überschritten werden kann und der die obere Grenze dessen ausdrückt, was der Assimilationsmechanismus zu leisten vermag. Man könnte ihn finden, entweder gelegentlich, wenn man nur eine hinreichende Zahl von Versuchen machte, oder, mit mehr Aussicht auf Erfolg, durch planmäßige Umzüchtung von Zellen in der Richtung zunehmender Ausbeute. Schlägt man den zweiten Weg ein, so wird man auch die Bedingungen kennen lernen, unter denen Zellen, die eine bestimmte Ausbeute geben, entstehen und wird es erreichen, daß die Resultate unabhängig vom Zufall werden.

Abgesehen von der chemischen Zusammensetzung der Nährlösung, der Temperatur und dem Kohlensäuredruck bei der Züchtung ist hier eine Bedingung von ganz besonderem Einfluß: die Lichtintensität, bei der die Zellen gezüchtet werden. Züchtet man bei intensivem Licht, so entstehen Zellen, die eine schlechte Ausbeute geben. Züchtet man bei schwachem Licht, so entstehen Zellen, die eine gute Ausbeute geben. Man wird in diesem Verhalten eine zweckmäßige Anpassung an äußere Bedingungen sehen, denn offenbar ist das Interesse der Zelle an der Ausnutzung der eingestrahlten Energie um so größer, je weniger Energie ihr in der Zeiteinheit zugeführt wird.

Eine etwa 2000 Messungen umfassende Versuchsreihe mit einer Grünalge ergab folgendes Resultat: Die Ausbeute für die zufällig gegebene Kultur, von der wir ausgingen, war 20%, in einem von Gelb bis Gelbrot reichenden Spektralbezirk (570 bis 645 $\mu\mu$), den wir aus der Strahlung einer Metallfadenlampe herausschnitten. Durch Umzüchtung der Alge konnte die Ausbeute auf das Drei- bis Vierfache des Anfangswertes gesteigert werden. Wir finden nunmehr, wenn wir gewisse Bedingungen einhalten, Ausbeuten, die zwischen 60 und 85% liegen, im Mittel eine Ausbeute von 70%. Die Ausbeute ist bemerkenswert hoch und größer, als die bisher bei photochemischen Reaktionen gemessenen Ausbeuten.[1])

Was den Einfluß der Wellenlänge auf die Ausbeute anbetrifft, so sind die Versuche noch nicht abgeschlossen. Doch lassen die bisher vorliegenden Erfahrungen erkennen, daß in den Spektralbezirken, in denen grüne Pflanzenzellen am stärksten absorbieren, nämlich im Blau und im mittleren Rot, die Ausbeute nicht größer, wahrscheinlich aber etwas kleiner ist, als im Gelb und Gelbrot. Die Ausbeute würde dann in der Nähe des Gelb ein flaches Maximum zeigen, ähnlich wie die Intensität der Sonnenstrahlung auf der Erdoberfläche.

IV. Theorie.

Wir wollen zum Schluß mit einigen Worten auf die Frage eingehen, wie die Veränderlichkeit des Energieumsatzes bei der Kohlensäureassimilation physikalisch-chemisch zu erklären ist. Worin unterscheiden sich Zellen, die eine gute Ausbeute geben, von solchen, die eine schlechte Ausbeute geben?

Wir gehen dabei aus von der Tatsache, daß die Kohlensäureassimilation ein Vorgang an Oberflächen ist und von der Vorstellung, die wir uns über den Bau des Assimilationsorgans gebildet haben. Wir finden in dem Assimilationsorgan ein festes Gerüst, das mit gewissen Farbstoffen, vorwiegend mit Chlorophyll „imprägniert" zu denken ist. Es entsteht so ein fester gefärbter Körper, an dessen Oberfläche die Kohlensäure — in einer noch nicht näher bekannten Form — adsorbiert ist. In dieser Adsorptionsschicht, und nur hier, wird die von den Farbstoffen aufgenommene Energie auf die Kohlensäure übertragen. Löst man die Farbstoffe von dem festen Gerüst ab und bestrahlt sie in irgendeiner Form bei Gegenwart von Kohlensäure, so gelingt es nie, Kohlensäure zu reduzieren, sondern die aufgenommene Strahlungsenergie wird vollständig als Wärme und Fluorescenzstrahlung wieder abgegeben.

---

[1]) Simon [Ann. Physik 4. Folge 68, 241 (1922)] berechnet nach Nernsts Theorem die zur Bildung eines Mols festen Traubenzuckers erforderliche Arbeit zu 704000 cal., für Zimmertemperatur und gleiche Drucke von CO_2 und O_2. Bei unsern Versuchen war der CO_2-Druck $^1/_{25}$ at., der O_2-Druck $^1/_5$ at. der Arbeitsaufwand pro Mol Zucker mithin nach Simon 710000 cal. Mindestens ebensoviel Strahlungsenergie — die wir hier ohne merklichen Fehler als freiverwandelbare Energie betrachten können — muß pro Mol gebildeten Zuckers absorbiert werden. Hieraus ergibt sich, daß die Ausbeute unter den genannten Bedingungen höchstens $\frac{674}{710} \times 100 = 95\%$ sein kann.

[1]) Die Ausbeute bei der Kohlensäureassimilation war bisher, da es an einer geeigneten Methode fehlte, nicht gemessen worden. In der physiologischen Literatur wird im allgemeinen 4 bis 6% angegeben auf Grund einer Arbeit von Brown und Escombe [Pr. Roy. B. 76, 29 (1905)], auf die hier verwiesen sei.

Wir können nun zwei Faktoren angeben, die unter solchen Umständen von Einfluß auf den Energieumsatz sein werden. Der erste betrifft die Verteilung der Farbstoffe. Ein Chlorophyllmolekül, das nicht in der Oberfläche liegt, wird nicht imstande sein, Energie auf die Kohlensäure zu übertragen. Je dünner die imprägnierende Farbstoffschicht, um so mehr Farbstoffmoleküle werden sich an der Energieübertragung beteiligen und der für die Ausbeute günstigste Grenzfall ist offenbar der, daß die imprägnierende Farbstoffschicht aus einer einfachen Lage von Molekülen besteht.

Der zweite Faktor betrifft die Reinheit der Oberfläche. An Oberflächenbezirken, die mit einem andern Stoff, als mit Kohlensäure bedeckt sind, kann Kohlensäure nicht reduziert werden, so daß derartige Bezirke, nach Maßgabe ihrer Ausdehnung, die Ausbeute verschlechtern. Der für die Ausbeute günstigste Grenzfall ist offenbar der, daß die Oberfläche ausschließlich mit Kohlensäure bedeckt ist, ein Idealfall, der nie verwirklicht sein kann. Denn die Zelle enthält neben Kohlensäure stets andere Stoffe, die adsorbiert werden, zum mindesten Traubenzucker, das Endprodukt der Assimilation. In der Tat kann man die Ausbeute bei der Kohlensäureassimilation beliebig verkleinern, indem man irgendwelche adsorbierbare Substanzen — die chemisch ganz indifferent sein können, wie Kohlenwasserstoffe, Alkohole — in die Zelle hineinbringt und dadurch die Oberflächen absichtlich verunreinigt. Die Kohlensäure wird dann von der Oberfläche verdrängt und die von den Farbstoffen aufgenommene Energie wird vollständig als Wärme und Fluorescenzstrahlung wieder abgegeben.

Herr Arnaldo Piutti, Universität in Neapel:

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE BILDUNG VON HELIUM UND NEON IN WASSERSTOFF ENTHALTENDEN GEISSLERSCHEN RÖHREN.

Ich hoffe, daß meine Mitteilung besser sein wird als mein Deutsch. In seinem Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie im Jahre 1920 hat C. C. Baly über die Versuche berichtet, die von verschiedenen Forschern über die Verwandlung von Wasserstoff in Helium gemacht worden sind mit Hilfe der elektrischen Entladung, und er gibt der Meinung Ausdruck, daß diese Verwandlung der Elemente hervorgerufen wird entweder durch die strahlende Energie von kurzer Wellenlänge, oder die Energie von in schnellster Bewegung befindlichen Teilchen. Die Produktion jeder dieser beiden Energiearten wechselt sehr mit den Bedingungen und so erklärt er es, daß verschiedene Forscher, da sie unter verschiedenen Bedingungen arbeiten, einander widersprechende Ergebnisse erzielt haben.

Der Verfasser gibt nichts Näheres über diese Bedingungen an. Ich glaube, daß die in Betracht zu ziehenden Faktoren folgende sind: der elektrische Charakter der Entladungen, die Menge der verwandten Energie, der Druck des Wasserstoffs in den Geißler-Röhren, die Form und Größe dieser Röhren und ihrer Elektroden. Der Verfasser fügt hinzu, daß er auf der Richtigkeit seiner im Jahre 1914 gemachten Bemerkungen besteht, und die negativen Resultate, die Merton, Strutt, Piutti und Cardoß erhalten haben, durch den Mangel an hinreichend starker Energie der richtigen Art verursacht seien.

In Anbetracht des Umstandes, daß keiner von denjenigen, die sich mit diesem Thema befaßt haben, der Aufforderung nachgekommen ist, die Versuche zu wiederholen, um eine so wichtige Frage aufzuklären, habe ich, gemeinsam mit meinem Assistent Dr. Boggis-Lera, diese Arbeit unternommen und die Versuchsbedingungen variiert, soweit es mit den Hilfsmitteln des Laboratoriums möglich war.

Experimenteller Teil.

A. Natur der angewendeten Entladungen

Die elektrischen Entladungen der Wasserstoff-Röhren wurden bewerkstelligt unter Anwendung von:

1. einem gewöhnlichen Ruhmkorff mit Hammer-Unterbrecher, der mit einem Strom von 12 A im Zuleitungsdraht einen Funken von 12 cm Länge ergab;

2. einem mächtigen Ruhmkorff der Mailänder Firma Balzarini mit rotierendem Quecksilberunterbrecher, der bis zu 100 mA im sekundären Stromkreis gab, und im primären 80 A durchließ;

3. einem Funkeninduktor mit elektrolytischem Wehneltunterbrecher. Die Zahl der Unterbrechungen bei diesem Induktorium haben wir zwischen 195 und 1024 in der Sekunde variiert;

4. einem stehenden Transformator für Wechselstrom für 6,5 kW, der durch einen regulierbaren Widerstand hindurch vom Straßenstrom (Wechselstrom 150 V, 42 Perioden) gespeist, eine Sekundärspannung lieferte, die zwischen 250 und 5000 V variierbar war. Dieser Apparat hat uns gestattet, Versuche auszuführen, bei denen die Entladungsintensität während mehrer Stunden 1420 mA betrug;

5. dem Straßen-Gleichstrom von 440 V.

Diese relativ kleine Spannung genügt, um die Entladung in den Wasserstoffröhren zu bewerkstelligen, vorausgesetzt, daß man Röhren von besonderer Konstruktion benutzt, mit Elektroden von großer Oberfläche und geringer Entfernung



voneinander. Bei den Versuchen mit Gleichstrom erreichte die Entladungsintensität während mehrerer Stunden 1500 mA, bei einem anderen Versuche wurde die Entladung von einer Intensität von 180 mA 55 Tage lang ohne Unterbrechung aufrechterhalten.

B. Empfindlichkeit des Untersuchungs-Apparates.

Der Apparat, dessen Photographie zur Verfügung steht, hat uns gedient für die Entwicklung von reinem Wasserstoff und zur Prüfung desselben, nachdem er der Entladung ausgesetzt war. Die Empfindlichkeit des Apparates wurde wiederholt kontrolliert, indem dem in einer der Geißler-Röhren enthaltenen Wasserstoff kleine Mengen Luft zugesetzt wurden. So haben wir festgestellt, daß der Apparat ganz genau die kleine Quantität von Neon vorzeigt, welche in 0,187 cm^3 Luft enthalten ist; die Linie D_3 des Heliums beginnt aufzuleuchten, wenn man 3,8 cm^3 Luft hinzufügt. Wenn wir dem Wasserstoff die Gase zusetzen, welche sich durch Erwärmen von 0,05 mg Thorianit im Vakuum entwickeln, so erhielten wir ein vollständiges und glänzendes Spektrum des Heliums.

Schluß.

Bei keinem unserer 70 Versuche haben wir irgendeine Linie entdecken können, die der D_3 des Heliums oder D_5 des Neons entspräche.

Unter den verschiedenen Bedingungen, unter denen wir gearbeitet haben, hat sich also niemals eine Verwandlung von Wasserstoff in Helium oder Neon gezeigt.

Wenn sich unter allen diesen verschiedenen Versuchsbedingungen nicht diejenige der richtigen Art befindet, von welcher C. C. Baly spricht, so bleibt nichts übrig, als die Bitte an ihn zu richten, er möge uns über diese Versuchsbedingung doch etwas Genaueres hören lassen.

Einstweilen bleibt die Möglichkeit, aus Elementen mit niedrigerem Atomgewicht solche von höherem Atomgewicht synthetisch zu erhalten, nur eine Hoffnung des Menschen!

Herr Michaelis:

ZUR THEORIE DER ELEKTRISCHEN ENDOSMOSE UND DER IONENDOPPELSCHICHTEN NACH VERSUCHEN MIT KOHLEFILTERN.

1. Zur Theorie der Entstehung der Doppelschicht durch ungleiche Ionenadsorption.

Für die elektrischen Aufladungen von Phasen-Grenzflächen kommen nach unserer heutigen Vorstellung zwei Ursachen in Betracht, von denen es noch nicht als völlig sicher gelten kann, daß sie in allen Fällen prinziell voneinander verschieden seien. Die eine ist das Phasengrenzpotential im Sinne von Nernst und Haber, es beruht auf der Verschiedenheit des Verteilungsgleichgewichtes der Anionen und der Kationen eines Elektrolyten zwischen zwei Phasen; die andere ist das Adsorptionspotential in dem Sinne, wie Freundlich und ich es definiert haben, Es beruht auf der Verschiedenheit in der Adsorption von Anion und Kation an einer Phasengrenzfläche. Handelt es sich um die Berührung einer flüssigen und einer festen Phase und um eine elektrokinetische Erscheinung, so brauchen wir nur mit dem Adsorptionspotential zu rechnen. Dies trifft z. B. für den Fall zu, daß die eine Phase Kohle, die andere eine wäßrige Lösung ist, und daß wir die Ladung aus Endosmoseversuchen beurteilen. Für die Aufladung der Kohle insbesondere hatte ich der Theorie die Annahme zugrunde gelegt, daß sie nur auf einer verschiedenen Adsorbierbarkeit der Anion und Kation beruht. Die Richtigkeit dieser Grundannahme ist für die Theorie der elektrokinetischen Erscheinungen von so fundamentaler Bedeutung, daß man alle experimentellen Möglichkeiten heranziehen muß, um sie entweder zu sichern oder zu entkräften. Es soll hier ein Experiment in dieser Richtung beschrieben werden.

Auf Grund früherer Untersuchungen von Rona und mir kann man annehmen, daß Kohle alle Ionenarten adsorbieren kann, aber in spezifisch verschiedenen Beträgen. Von den gewöhnlichen anorganischen Kationen waren die H-Ionen am stärksten adsorbierbar, von den einfacheren Anionen die OH-Ionen. Infolgedessen lädt sich Kohle in allen starken Säuren positv, in allen starken Laugen negativ auf. Das folgt daraus, daß im allgemeinen das H-Ion besser adsorbierbar sein wird, als das Anion der Säure, und andererseits das OH-Ion besser als das Kation der Base. Sollte sich aber einmal ein Fall zeigen, wo das Anion einer Säure ausnahmsweise eine noch höhere Adsorbierbarkeit hat als das H-Ion, so dürfte sich Kohle durch eine solche Säure nicht positiv aufladen lassen, sondern müßte selbst in stark konzentrierten Lösugen dieser Säure negativ bleiben.

Ich glaube nun einen solchen Fall gefunden zu haben, bei dem eine solche Ausnahme stattfindet, und es wird sich jetzt darum handeln zu zeigen, daß der der obigen Theorie zugrunde liegende Kreis von Beobachtungen und Schlußfolgerungen in sich geschlossen ist. Zweifellos werden sich unter den organischen Substanzen viele solche Säuren finden. Ich möchte jedoch bei dem einen Fall bleiben und ihn auf Grund der Versuche meines Mitarbeiters Dr. Umetsu genauer erörtern.

Die Säure, an der wir diese Befunde erheben konnten, ist die Sulfosalicylsäure. Die Besonderheit dieser Säure besteht in folgendem:

1. Sie wird von Kohle stärker adsorbiert, als alle bisher beschriebenen starken Säuren. Die Sulfosalicylsäure ist nämlich in ihrer Stärke völlig vergleichbar mit den ganz starken Mineralsäuren HCl, HNO_3, oder noch besser mit H_2SO_4, denn sie verhält sich wie eine zweibasische Säure. Das ergibt sich daraus, daß die elektrometrische Titrationskurve einer $^1/_{10}$ molaren Sulfosalicylsäure vollkommen übereinstimmt mit der Titrationskurve einer $^1/_5$ molaren Salzsäure, und daß andererseits die Wasserstoffionenkonzentration einer z. B. 0,01 molaren Sulfosalicylsäure nur um sehr wenig kleiner ist, als die einer 0,02 molaren HCl. Wir können also mit ausreichender Annäherung behaupten, daß die Sulfosalicylsäure in wäßriger Lösung total dissoziiert ist im Sinne einer zweibasischen Säure.

Nun hatten wir für die gewöhnlichen Mineralsäuren folgende Beobachtung gemacht: sie werden sämtlich von Kohle adsorbiert und zwar in wechselnden Beträgen. Die Adsorption jeder Mineralsäure wird — umgekehrt wie man es erwartet hatte — durch Zusatz eines gleichionigen Neutralsalzes erhöht. So wird z. B. die Adsorption einer $^1/_{100}$ molaren HCl-Lösung durch den Zusatz von KCl erhöht. Durch Steigerung der KCl-Menge kommt man bald an einen Grenzwert für die Adsorption der HCl, welcher durch weitere Steigerung des KCl nicht überschritten wird. Dieser Grenzwert erwies sich als gleich für alle untersuchten Mineralsäuren HCl, HNO_3, H_2SO_4. Die Deutung dieses Befundes war folgende:

Bei allen Mineralsäuren ist das H-Ion viel stärker adsorbierbar als das Anion. Die Einstellung des wahren Adsorptionsgleichgewichtes der H-Ionen wird aus elektrostatischen Ursachen durch die Anionen der Säure verhindert. Wenn die H-Ionen in der adsorbierenden Grenzfläche sich anreichern, müssen sie aus elektrostatischen Ursachen die Anionen mitschleppen. Dieses Mitschleppen geschieht nun fast kräftefrei, wenn diese Anionen sich in Form eines Neutralsalzes in großem Überschuß in der Lösung befinden. In diesem Falle nämlich erfordert das Mitschleppen eine minimale Arbeit gegen die osmotischen Kräfte. Jener oben beschriebene, für alle Mineralsäuren gleiche Grenzwert der Adsorption bei Überschuß von Neutralsalz stellt demnach nichts weiter vor, als die reine, durch Gegenkräfte nicht getrübte Adsorbierbarkeit des H-Ions. Keine Säure, deren Anion weniger adsorbierbar ist als das H-Ion, kann daher bei noch so großem Überschuß an Neutralsalz stärker adsorbiert werden als z. B. HCl.

Die Versuche ergaben nun, daß Sulfosalicylsäure viel stärker adsorbiert wird als HCl. Wenn unsere Theorie richtig war, so konnte diese Erscheinung nur darauf beruhen, daß das Anion dieser Säure stärker adsorbiert wird als das H-Ion. Daraus würde weiter folgen, daß in einer Lösung von Sulfosalicylsäure die elektrische Ionendoppelschicht stets so gebaut sein muß, daß die Anionschicht der Kohle anhaftet und die Kationschicht in die Flüssigkeit hineinragt. Es müßte daher die elektrische Ladung der Kohle in Sulfosalicylsäure bei noch so großem Überschuß dieser Säure negativ bleiben, während sie durch HCl und dergleichen positiv geladen werden muß. Dies wurde durch elektroendosmotische Versuche geprüft und vollkommen bestätigt. Schon Perrin hatte beschrieben, daß Kohle in Laugen negativ, in Säuren positiv geladen ist. Gyemant hat dies in meinem Laboratorium bestätigt und z. B. gefunden, daß Kohle in HCl-Lösungen positiv geladen ist, sobald p_H kleiner wird als etwa 3 bis 4. Diese Versuche wurden jetzt mit verbesserter Methode wiederholt und als isoelektrischer Punkt der Blutkohle bei Gegenwart von HCl $p_H = 3{,}0$ gefunden. In Lösungen, welche saurer sind als diese, ist die Kohle positiv geladen. Gegenwart von KCl (0,01 molar neben der HCl) änderte nichts an diesem Verhalten.

In Schwefelsäure ergab sich prinzipiell das gleiche, nur waren alle Ausschläge bei der Endosmose geringer, so daß der isoelektrische Punkt nicht ganz mit der gleichen Schärfe bestimmt werden konnte. Im Gegensatz hierzu zeigte Kohle in Lösungen von Sulfosalicylsäure beliebiger Konzentration stets negative Ladung, und zwar erwies sich das zuerst von Perrin formulierte Gesetz auch hier als gültig, daß bei steigender Säuerung die Negativität zurückgeht. Aber durch keinen Überschuß von Sulfosalicylsäure gelang es, die negative Ladung ganz zu vernichten, geschweige denn in eine positive umzukehren.

Durch diese Erscheinungen wird die Theorie der Ionendoppelschichten an der Kohle wiederum bestärkt.

2. Ampholytoide und acidoide Kohlenarten.

In der Literatur besteht ein Widerspruch bezüglich der Umladbarkeit der Kohle. Perrin fand, daß Kohle in alkalischer Lösung negativ, in saurer positiv geladen ist. Bethe und Toropoff beobachteten, daß Kohle durch Säuren in ihrer Negativität zwar geschwächt, aber niemals umgeladen wird. Gyemant wiederum bestätigt die Umladbarkeit durch Säuren, und zwar fand er den Indifferenzpunkt der elektrischen Ladung bei einem p_H zwischen 3 bis 4. Bethe und Toropoff arbeiteten mit zerstoßener Retorten-Kohle, Gyemant mit Blutkohle; es lag daher die Vermutung nahe, daß der Widerspruch auf einer Verschiedenartigkeit der Kohlenpräparate beruhte. Diese Vermutung hat sich bestätigt. Die im ersten Abschnitt beschriebenen Versuche wurden nämlich mit Blutkohle ausgeführt, diese Kohle erwies sich, wie



gesagt, als umladbar, der Indifferenzpunkt lag bei $p_H = 3$. Eine andere Reihe von Versuchen wurde nun mit einer durch Verkohlen von Zucker hergestellten Kohle ausgeführt, und mit dieser erhielten wir dasselbe Resultat, wie Bethe und Toropoff, d. h. die Kohle war immer negativ geladen. Die Ladung, gemessen an der Stärke der Endosmose, konnte durch Säurezusatz zwar stark vermindert, aber niemals vernichtet oder umgekehrt werden.

Wollen wir uns der kürzlich von mir vorgeschlagenen Nomenklatur bedienen, so würden wir also Zuckerkohle oder Retortenkohle als ein Acidoid bezeichnen, d. h. als einen in Wasser unlöslichen Körper, welcher aber abgesehen von seiner Unlöslichkeit alle Charaktere einer Säure zeigt; und die Blutkohle würden wir als ein Ampholytoid bezeichnen, d. h. als einen Stoff, der abgesehen von seiner Unlöslichkeit die Eigenschaft eines Ampholyten zeigt, bei irgendeiner bestimmten Wasserstoffionenkonzentration von endlicher Größe einen isoelektrischen Punkt zu besitzen.

3. Die Adsorptionsaffinitäten der verschiedenen Kohlearten.

Mit dem Adsorptionsvermögen der Blutkohle haben sich Lachs und Michaelis, sowie Rona und Michaelis beschäftigt. Man kann folgende wesentliche Gesichtspunkte, soweit sie für die folgenden Fragen in Betracht kommen, als Ergebnis dieser Arbeiten zusammenstellen:

1. Gegenüber elektroindifferenten, oberflächenaktiven, wasserlöslichen Stoffen wie Aceton, Octylalkohol und dergleichen hat Blutkohle ein Adsorptionsvermögen, welches dasjenige aller anderen pulverförmigen Substanzen in ganz außerordentlichem Maße übertrifft.

2. In geringerem Grade, aber doch noch sehr merklich, adsorbiert Blutkohle auch sämtliche Elektrolyte (mit Ausnahme der Alkalisulfate); die Adsorption eines Elektrolyten setzt sich additiv aus der Adsorbierbarkeit des Anions und des Kations zusammen. Als besonders gut adsorbierbare Ionen haben sich herausgestellt die H- und OH-Ionen, die mehrwertigen Metallionen, besonders aber alle organischen Farbstoffionen und Alkaloide. Blutkohle adsorbiert in ausgezeichneter Weise sowohl geeignete Kationen (H', Methylenblau, Chinin) wie Anionen (OH', Eosin, Pikrinsäure).

3. Zwei oberflächenaktive, elektroindifferente Stoffe verdrängen einander bei der Adsorption; zwei gleichsinnige Ionen verdrängen einander ebenfalls. Dagegen ist zwischen einem oberflächenaktiven Nichtelektrolyten und einem gut adsorbierbaren Ion eine Konkurrenz um einen Platz an der Oberfläche nicht oder nur in zweifelhaftem Maße nachweisbar. Es gibt also zwei verschiedene Typen von Adsorbenden; gegenseitige Verdrängung, gegenseitige Konkurrenz um einen Platz an der Oberfläche zeigen je zwei Stoffe nur, wenn sie dem gleichen Typus angehören.

Demnach hat es den Anschein, als ob die Blutkohle ein Gemisch zweier verschiedenartiger Adsorbentien sei, eines für die Gruppe der oberflächenaktiven Nichtelektrolyte und eines für Ionen. In ihrer Eigenschaft als Adsorbens für oberflächenaktive Nichtelektrolyte steht die Kohle ganz einzig da. Nur ganz wenige andere Pulver haben Andeutungen dieser Eigenschaft (Talk, Schwefel), die meisten in dem Ruf guter Adsorbentien stehender Pulver (Kaolin, Eisenoxyd, Tonerde usw.) adsorbieren oberflächenaktive Nichtelektrolyte auch nicht in den allergeringsten Spuren.

Auf Grund dieser Erkenntnis war es geboten, die adsorptiven Eigenschaften der verschiedenen Kohlenarten miteinander zu vergleichen, denn die bisherigen Angaben beziehen sich alle auf Blutkohle.

Es zeigte sich folgendes:

Bezüglich der Adsorption oberflächenaktiver Nichtelektrolyte verhalten sich alle Kohlenarten fast gleichmäßig. Wenn man nun ausprobiert, welche Menge irgendwelcher Präparate von Blutkohle, Zuckerkohle, Benzoesäurekohle (nach O. Warburg) erforderlich ist, um aus einer gegebenen Lösung von Octylalkohol die gleiche Menge zu adsorbieren, so erhält man zahlenmäßige Vorstellungen über die Äquivalenz der verschiedenen Kohlenarten gegen Octylalkohol. So brauchten wir z. B. bei einem Fall 2,5 mal soviel Benzoesäurekohle als Blutkohle, um einen gleichen Effekt gegen Octylalkohollösung zu erreichen. Hat man aber diese Zahl für Octylalkohol festgestellt, so zeigt sich, daß diese, wenn auch nicht immer streng gleich, aber doch auffällig ähnlich sich wiederfindet für andere oberflächenaktive und indifferente Stoffe, also für Aceton, Essigsäure (deren Dissoziation gering genug ist, um sie bei der Frage der Adsorption den oberflächenaktiven Nichtelektrolyten einreihen zu können), ja sogar bei Jodlösung.

Bezüglich der Ionenadsorption aber verhalten sich die beiden Kohletypen ganz verschieden. Blutkohle adsorbiert, wie gesagt, geeignete Kationen und Anionen fast gleich gut. Zucker- und Benzoesäurekohle adsorbiert Ionen zunächst einmal überhaupt wesentlich schlechter. Aber Kationen (Methylenblau) werden immerhin in gut meßbarer Weise adsorbiert, während Anionen (Eosin, Pikrinsäure) nicht einmal in Spuren von dieser Kohle adsorbiert werden. Dies stimmt ausgezeichnet mit den Erwartungen überein, die man aus den oben mitgeteilten Befunden über die Endosmose haben könnte. Blutkohle, als Ampholytoid, bindet Anionen und Kationen, Zuckerkohle als Acidoid bindet nur Kationen. Blutkohle verhält sich, abgesehen von seiner Unlöslichkeit, auch hier wiederum wie ein Ampholyt und Zuckerkohle wie eine Säure.

Die Technik der Versuche sowie die diesen Erörterungen zugrunde liegenden quantitativen Versuchsreihen selbst werden an anderer Stelle (Bio.Z.) von Dr. Umetan dargestellt werden.



Herr Fritz Weigert in Leipzig:

ZUR PHOTOCHEMIE DES CHLORKNALLGASES[1].

(Nach Versuchen von Herrn Karl Kellermann.)

Die quantitative Untersuchung der bekannten photochemischen Vereinigung des Chlorknallgases

$$H_2 + Cl_2 = 2\,HCl$$

geschieht fast stets gasvolumetrisch nach der im Prinzip von Bunsen und Roscoe ausgebildeten Methode bei Gegenwart von flüssigem Wasser. Die Chlorwasserstoffsäure wird vom Wasser aufgenommen und die Volumenverminderung wird durch die Verschiebung eines empfindlichen Flüssigkeitsindex in einem geteilten Rohr gemessen. Eine andere Anordnung wurde von Bodenstein und Dux[2]) benutzt, die nach bestimmten Belichtungszeiten das Reaktionsgemisch in flüssiger Luft abkühlten, so daß das noch vorhandene Chlor und die gebildete Salzsäure ausfrieren konnten. Aus dem Druck des zurückbleibenden gasförmigen Wasserstoffs ist der Umsatz zu berechnen.

Da Ergebnisse anderer photochemischer Untersuchungen[3]) gezeigt hatten, daß eine Lichtreaktion in den ersten Stadien besonders glatt und einfach verläuft, sollten die allerersten Veränderungen des Chlorknallgasgemisches bei Belichtung untersucht werden. Für diesen Zweck erwiesen sich beide erwähnten Beobachtungsmethoden als zu träge. Dagegen schien es, daß die Untersuchung der als „Drapereffekt" bekannten Erscheinung hierfür brauchbar war. Das lichtempfindliche Chlorknallgasgemisch zeigt nämlich im trockenen Zustand und bei Gegenwart von Wasser eine praktisch gleichzeitig mit der Belichtung einsetzende Dilatation, die sofort mit dem Verdunkeln wieder zurückgeht. In diesem „Drapereffekt" scheint ein sehr frühes Stadium der Lichtwirkung vorzuliegen. Die Expansion wird auf verschiedene Weise gedeutet, und zwar kann eine Spaltung des Chlors in Atome oder eine Erwärmung durch die Strahlung die Ursache sein. Die Erwärmung kann entweder direkt durch Umwandlung der Lichtenergie in Wärme oder durch die positive Wärmetönung bei der Salzsäurebildung hervorgerufen sein.

Die Untersuchung des Drapereffektes geschah zuerst durch eine in der ausführlichen Mitteilung zu beschreibende photographische Registrierung der Bewegung des Wassertropfens im Manometer auf vorbeibewegtem Bromsilberpapier, und es konnte mit Sicherheit gezeigt werden, daß der Drapereffekt auf Erwärmung der Gasmasse beruht, und daß die angezeigte Wärmemenge der Reaktionswärme der gleichzeitig entstandenen Salzsäure entspricht. Bei Belichtungen mit starken elektrischen Flaschenfunken konnte die merkwürdige Beobachtung festgestellt werden, daß der erste Funken in einem vollkommen unbelichteten feuchten Gasgemisch eine andere Bewegung des Wasserindex hervorrief als alle folgenden Funken. Diese wirkten normal in der Weise, daß auf die erste Expansion sofort eine Kontraktion des Gasvolumens folgte, welche der Aufnahme der gebildeten Salzsäure in dem Wasser entspricht. Beim ersten Funken folgte dagegen auf den eigentlichen Drapereffekt nach ungefähr 1 Sekunde eine zweite Dilatation, und erst dann fand die Kontraktion statt. Die Deutung dieses ganz unerwarteten Verhaltens des frischen Gemisches soll in der späteren Mitteilung versucht werden.

Aber auch die Bewegung des kleinen Wassertropfens in dem Meßrohr erfolgte für die beabsichtigten Zwecke zu träge, und die Methodik, die allerdings die reaktionsthermische Natur des Drapereffektes bestätigte, wurde zugunsten einer vollkommen anderen verlassen, die hier kurz beschrieben sei, weil sie ganz allgemein den Weg zu weisen scheint, chemische Gasreaktionen direkt am Orte ihrer Entstehung zu beobachten.

Die Expansion bei der Bestrahlung muß naturgemäß in den belichteten Teilen des Gases ihren Anfang nehmen. Erst nach einer merklichen Zeit werden andere Teile des Gasvolumens mitbewegt, bis sich schließlich der Impuls auf den Wassertropfen überträgt. Die erste merkliche Wirkung muß also eine Dichteveränderung der erregten Teile des Gases sein, die durch den Übergang von Wasserstoff und Chlor in Chlorwasserstoff und eine Erwärmung des Gasgemisches verursacht ist. Diese Veränderungen der Dichte sollte optisch mit der Töplerschen Schlierenmethode[1]) verfolgt werden.

Das dies in der Tat möglich war, zeigten Vorversuche, bei denen ein empfindliches Gasgemisch in einer Gaszelle, welche mit schlierenfreien Spiegelglasplatten verschlossen war, intensiv von der Seite belichtet wurde. Es konnte mit dem Fernrohr in der Gaszelle eine explosionsartige Wolke beobachtet werden, die von den erregten Stellen des Gases rapide aufstieg. Eine ähnliche Wolke zeigte sich auch beim Belichten eines Chlor-Luft- und eines Brom-Luft-Gemisches. Sie wurde nur von den kurzwelligen Strahlen ausgelöst, die auch den Drapereffekt hervorrufen, und die Bewegung des Wasserindex an der Gazelle verlief parallel mit der Deutlichkeit der Wolkenerscheinung. Beide Erscheinungen entstehen also offenbar durch dieselbe Ursache.

[1]) Ein Teil der Versuche wurde von dem Vortragenden in Gemeinschaft mit Herrn Kellermann in den Ber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1922, Sitzung vom 13. Juli mitgeteilt, die ausführliche Beschreibung wird demnächst in der Ph.Ch. veröffentlicht werden.

[2]) M. Bodenstein u. W. Dux, Ph.Ch. **85**, 297 (1913).

[3]) F. Weigert, Ph.Ch. **100**, 537 (1921), siehe dort auch weitere Literatur.

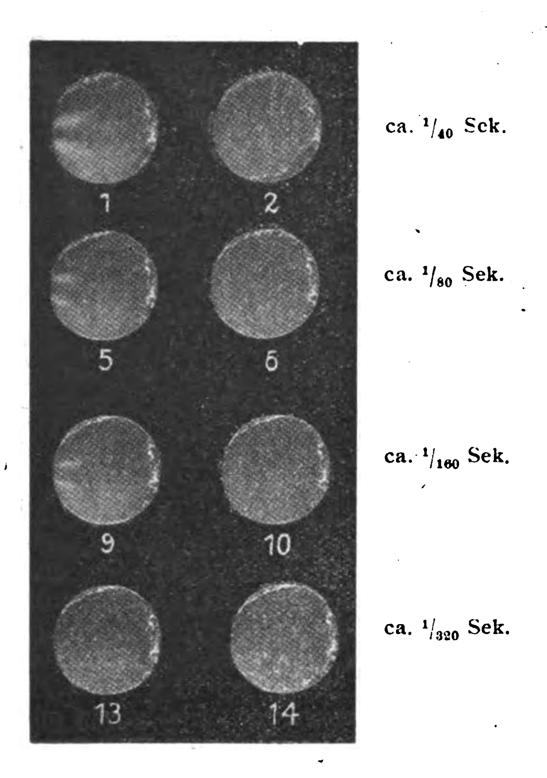
[1]) M. Töpler, Ostwalds Klassiker Nr. 56 und 57 und alle größeren Lehrbücher der Physik.

Die qualitative Beobachtung der Wolke mit dem Auge genügte aber nicht zur genauen Analyse der neuen Erscheinung und es mußte versucht werden, photographisch die einzelnen Phasen derselben festzuhalten. Die sehr zahlreichen Versuche mit häufig gewechselten Anordnungen der Töplerschen Methode, welche zur Erreichung dieses Zieles angestellt wurden, sollen an anderer Stelle beschrieben werden. Hier sei nur eines der Hauptergebnisse mitgeteilt, welches erhalten wurde, als die optische Beobachtung der Gaszelle um bestimmte Zeiten gegen die Erregung des lichtempfindlichen Chlorknallgases durch den Flaschenfunken einer großen Influenzelektrisiermaschine verzögert wurde.

Die kürzeste Verzögerungszeit war vorhanden, als die Beleuchtung der Zelle für die photographische Schlierenaufnahme durch denselben Funken wie die Erregung des Chlorknallgases geschah. Durch Prismen wurde das Licht für die Aufnahme auf einem Umweg von ca. 3 m in die Zelle geleitet, kam dort also 10^{-8} Sekunden später an als die direkte Erregungsstrahlung. Da aber die Dauer des kondensierten Flaschenfunkens in derselben Größenordnung liegt, finden Erregung und Beobachtung praktisch gleichzeitig statt. Trotzdem durch die Belichtung ein starker Drapereffekt ausgelöst wurde, war keine Schliere zu sehen.

Dann fand in weiteren Versuchen die Beobachtung ungefähr 10^{-4} Sekunden nach der Erregung statt. Dies wurde dadurch erreicht, daß zur Aufnahme ein zweiter Funken in die Strombahn eingeschaltet wurde, der nach dem Vorbild Töplers durch eine kleine Zusatzkapazität gegen den Hauptfunken verzögert war. Die Verzögerungsart wurde direkt durch die Photographie der Schallwellen gemessen, welche durch den Knall des Hauptfunkens entstehen und mittels des zweiten Beleuchtungsfunkens beobachtet werden. Der Durchmesser der kreisförmigen Schallwelle lag zwischen 0,3 und 3 cm, die Verzögerungszeit betrug also bei einer Schallgeschwindigkeit von 330 m/sec zwischen 10^{-4} und 10^{-5} Sekunden. Auch in diesen Fällen war ein starker Drapereffekt, aber keine Chlorknallgasschliere zu beobachten.

Als schließlich mittels eines schweren Kontaktpendels, welches nacheinander den Belichtungs- und Beobachtungsfunken einschaltete, die Verzögerungszeiten erheblich länger gewählt wurden, konnte in der Tat die erwartete Schliere aufgefunden werden. In der Figur ist eine der zahlreichen Reihenaufnahmen wiedergegeben. Sie gibt die Gaszelle wieder, und zwar sind zwei nebeneinander befindlichen Bilder mit derselben an der Seite verzeichneten Verzögerungszeit aufgenommen worden. Bei den Bildern auf der rechten Seite wurde aber die Strahlung des Belichtungsfunkens durch einen schwarzen Schirm abgeblendet. Man



ca. $^1/_{40}$ Sek.

ca. $^1/_{80}$ Sek.

ca. $^1/_{160}$ Sek.

ca. $^1/_{320}$ Sek.

erkennt deutlich, daß die Aufnahme 13 mit der Verzögerungszeit von $^1/_{320}$ Sekunden sich nicht von der Aufnahme 14 unterscheidet, bei der das Licht abgeblendet war. Bei 9 ($^1/_{160}$ Sek.) erscheinen auf der linken Seite der Zelle zwei leichte Aufhellungen, die bei 5 ($^1/_{80}$ Sek.) deutlicher und bei 1 ($^1/_{40}$ Sek.) sehr stark sichtbar sind[1]). In allen Fällen war der wirkliche Drapereffekt derselbe.

Die beiden Aufhellungen auf der linken Seite der Bilder 1,5 und 9 entsprechen den Eintrittsstellen der Funkenstrahlung durch zwei kleine auf der Zellenwand vorgesehene Fenster. Aus anderen Aufnahmen, die in der ausführlichen Mitteilung reproduziert werden sollen, geht hervor, daß die beiden Schlieren bei zunehmender Verzögerungszeit bis $^1/_{10}$ Sekunde wieder vollkommen verschwinden, und als in einer Serie die Verzögerungszeit von $^1/_{160}$ bis $^1/_{10}$ Sekunde anstieg, lag das Maximum der Deutlichkeit der Schlieren bei ungefähr $^1/_{40}$ Sekunde.

Diese Beobachtungen zeigen, daß die durch die Töpler-Methode nachgewiesenen Dichteveränderungen des lichtempfindlichen Chlorknallgases sich erst nach der relativ langen Zeit von ca. $^1/_{40}$ Sekunden zu ihrer vollständigen Deutlichkeit entwickeln. Gleichzeitig findet natürlich eine Abnahme durch Übertragung der Bewegung auf andere Teile des Gasgemisches und schließlich

[1]) Die Aufhellungen sind bei 9 und 5 der Reproduktion durch Retusche irrtümlicherweise übertrieben worden.

auf den Flüssigkeitsindex statt, die nach ungefähr $^1/_{10}$ Sekunden zur völligen Auflösung der Erscheinung führt. Die genaue Verfolgung der Veränderungen und die Festlegung des Maximums muß mit anderen Mitteln geschehen. Dies ist vielleicht mittels einer interferometrischen Methode möglich, welche Dichteänderungen besser quantitativ zu verfolgen gestattet als die Schlierenmethode. Auch können kinematographische Zeitlupenaufnahmen die genaue Analyse der Erscheinung erleichtern.

Vollkommen sichergestellt ist aber durch die Versuche die Tatsache, daß die chemischen Veränderungen in dem Chlorknallgasgemisch, die durch ihre Wärmetönung den Drapereffekt verursachen, nicht momentan mit der Belichtung ablaufen, sondern sich erst in einem Zeitraum von ungefähr $^1/_{100}$ bis $^1/_{20}$ Sekunde, also relativ langsam, entwickeln. Wir beobachten daher bei der quantitativen Untersuchung der Chlorknallgasvereinigung im Lichte keine direkte Lichtwirkung, sondern eine photochemische Nachwirkung.

Nach einer solchen photochemischen Nachwirkung beim Chlorknallgas ist bis jetzt häufig vergeblich gesucht worden. Sie konnte mit den früheren experimentellen sehr trägen Meßmethoden allerdings nur so festgestellt werden, daß das Chlor vorbelichtet wurde und dann im Dunkeln mit dem Wasserstoff zusammengebracht wurde. Dies konnte in den Versuchen von Bodenstein[1]) ungefähr in $^1/_{1600}$ Sekunde und in den Versuchen von Volmer[2]) in ungefähr $^1/_{1000}$ Sekunde erreicht werden. Aber es wurde trotzdem keine „Aktivierung" des Chlors und also auch keine Salzsäurebildung beobachtet. Die neuen Versuche erlaubten die Nachwirkung bei gemischtem Chlorknallgas nachzuweisen, und sie zeigen gleichzeitig, daß zur Einleitung der Reaktion das gemischte Gas belichtet werden muß. Auf einige theoretische Folgerungen dieses Befundes soll in einer Mitteilung über den Mechanismus der photochemischen Reaktionen eingegangen werden.

Die photochemische Chlorknallgasvereinigung ist der Typus und der extremste Fall aller jener Lichtreaktionen, bei denen mehr Moleküle photochemisch gebildet werden, als nach dem Einsteinschen photochemischen Äquivalentgesetz aus der absorbierten Strahlungsenergie zu berechnen ist. Nach den Schätzungen Bodensteins[3]) veranlaßt ein absorbiertes Quant die Bildung von ungefähr 10^6 Molekülen Salzsäure. Die hier beschriebenen Versuche zeigen nun, daß praktisch die gesamte Menge der entstandenen Salzsäure erst nach der Belichtung gebildet wird. Hierfür sagt das Einsteinsche Gesetz gar nichts aus, und die Chlorknallgasreaktion kann daher nicht mehr als ein Argument gegen die Brauchbarkeit der Regel gelten.

Der experimentelle Beweis der Nachwirkung steht in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Annahmen Bodensteins[1]) und Nernsts[2]), die bestimmte, erst nach der Belichtung ablaufende kettenartige Reaktionsmechanismen der Chlorknallgasvereinigung diskutiert haben, um die experimentell gefundene starke Überschreitung der nach dem Einsteinschen Gesetz zu erwartenden theoretischen Ausbeute verständlich zu machen. Die von Nernst vorgeschlagene Annahme einer Kettenreaktion, nach der ein durch Belichtung entstandenes Chloratom mit H_2 Salzsäure und ein Wasserstoffatom, und dieses mit Cl_2 Salzsäure und ein Chloratom liefert u.s.f., erscheint recht plausibel. Ein Nachweis für ihre Richtigkeit ist zunächst noch nicht aus den neuen Versuchen zu entnehmen. Doch stehen die Absolutwerte der beobachteten Nachwirkung in einer Beziehung zu anderen Zeitgrößen, die einen solchen von Bodenstein und Nernst diskutierten Kettenmechanismus wahrscheinlich machen.

Die gefundene Zeit zur Ausbildung der maximalen Schliere liegt in der Größenordnung von $^1/_{100}$ Sekunde. Wenn man nun annimmt, daß die 10^6 Moleküle Salzsäure, die nach der Absorption eines Quants entstehen, alle nacheinander in einer Kettenreaktion gebildet werden, so entfällt auf jedes elementare Kettenglied ein Zeitraum von 10^{-8} Sekunden. Es ist dies ein Zeitraum, der in der modernen Atomtheorie häufig als Resultat von Versuchen wiederkehrt, welche bezwecken, die Verweilzeit der Atome in erhöhten Quantenzuständen zu ermitteln. Auch über diese Fragen wird hoffentlich die genauere quantitative Durchführung der beschriebenen neuen Versuche am Chlorknallgas und vielleicht auch an anderen chemischen Gasreaktionen Aufschluß geben.

Leipzig, Photochemische Abteilung des Physikalisch-chemischen Instituts der Universität.

(Eingegangen: 9. Oktober 1922.)

1) M. Bodenstein, Z.El.Ch. 22, 202 (1916).
2) M. Volmer, Z.El.Ch. 20, 494 (1914) Anm. 1.
3) M. Bodenstein, Ph.Ch. 85, 329 (1913); Z.El.Ch. 22, 57 (1916).

1) M. Bodenstein, Ph.Ch. 85, 346 (1913).
2) W. Nernst, Z.El.Ch. 24, 335 (1918).

Herr W. Bothe:

NEUERE ERFAHRUNGEN IM PRÜFBETRIEB RADIOAKTIVER PRÄPARATE.

Aus der Fülle interessanter Einzelfälle, welche sich während der 10jährigen Prüftätigkeit der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt auf dem Gebiete der Radioaktivität zugetragen haben (es wurden insgesamt rund 1500 stark aktive Präparate mit einem Gehalt von etwa 28 g Radiumelement geprüft), sind besonders zwei aus der letzten Zeit von allgemeinerem Interesse.

In dem ersten wurde die Reichsanstalt beauftragt, ein in ein Messingfilter eingeschlossenes Radiumpräparat von etwa 11 mg, das in einer größeren Klinik angeblich in den Abort geraten war, mittels Elektrometers wieder aufzusuchen. Das Präparat wurde zwar nicht an der vermuteten Stelle, wohl aber beim Absuchen der Stationsräume in einer Kiste entdeckt, die Asche aus dem Verbrennungsofen für altes Verbandzeug enthielt. Aus dem etwa 1 cbm großen Aschenvolumen konnte die Hauptmenge des Präparates in Gestalt eines Schlackenstückes isoliert werden; zwei weitere Teilchen, von denen eins nur etwa halbe Stecknadelkopfgröße hatte, enthielten je einige Hundertstel Milligramm, das ganze übrige Volumen sicher weniger als $^1/_{100}$ mg. Das für die Untersuchung benutzte Instrument, ein einfaches Elster und Geitelsches Aluminium-Blattelektrometer in Verbindung mit einem 10 l großen Ionisationsgefäß aus Zinkblech bewährte sich ausgezeichnet; es war sehr leicht transportabel, und seine Empfindlichkeit war ausreichend, um innerhalb $^1/_4$ Minute festzustellen, ob das gesuchte Präparat sich in einem Umkreis von 3 m befand. Trotzdem das ganze Stationsgebäude und ein großer Teil des angrenzenden Geländes abgesucht wurde, nahm die Untersuchung kaum einen Tag in Anspruch. Für künftige Fälle steht jetzt ein Instrument bereit, das außerdem noch gestattet, die Richtung der Gammastrahlung zu ermitteln. Dies ist dadurch möglich gemacht, daß die eine Wand des Ionisierungsgefäßes aus Pappe, die gegenüberliegende aus Bleiblech hergestellt ist. — Leider muß gesagt werden, daß ähnliche Vorkommnisse wie das beschriebene besonders in den Kliniken immer noch an der Tagesordnung sind. Wie der Vorfall zeigt, empfiehlt es sich in jedem Falle, das Präparat dauernd mit einem metallenen Schutzrohr zu umgeben, um ein Verstreuen der Substanz zu verhindern.

Der zweite Fall, über den zu berichten ist, ereignete sich in der Reichsanstalt selbst. Ein prachtvolles Radiumpräparat von 140 mg Elementgehalt, hochkonzentriert und eng eingeschmolzen, wie üblich mit Platindraht zum Ladungsausgleich versehen, war zur Prüfung eingegangen, wurde in der gewöhnlichen Weise in das amtliche Umschlußrohr eingeschmolzen, in eine Schiebeschachtel aus Pappe gelegt und so in den feuer- und diebessicheren Wandschrank gesperrt. Als am nächsten Morgen der Schrank geöffnet wurde, stürzte dem betreffenden Beamten eine Wolke von „Ozon" entgegen; es stellte sich bald heraus, daß das erwähnte Präparat in der Nacht aus sich selbst heraus explodiert war. Zum Glück konnte bald festgestellt werden, daß der weitaus größere Teil der kostbaren Substanz in der Pappschachtel geblieben war. Der Rest konnte im Dunkeln durch Absuchen des Schrankes und der darinliegenden Gegenstände mit einem Zinksulfidschirm aufgefunden und zusammengekehrt werden. Schließlich wurde der ganze Schrank noch mit einem feinen Haarpinsel sorgfältig ausgekehrt und der Kehricht ebenso wie die übrigen Teile für sich eingeschmolzen. Die Nachmessunng ergab einen Gesamtverlust von nur $1^0/_0$. Dabei war nur ein geringer Bruchteil des Präparates verunreinigt. War somit der Schaden für den Besitzer des Präparates nur gering, so war die Prüftätigkeit doch eine ganze Zeit durch die Infektion der Meßräume und Instrumente mit Emanation lahmgelegt. Die Elektrometer, welche anfangs einen rasenden Abfall zeigten, wurden sofort geöffnet und in einen gut durchlüfteten Raum gebracht, wo sie sich bald erholten. Der Meßraum dagegen war erst nach mehrtägiger Durchlüftung, und nachdem der Radiumschrank gründlich ausgeseift und die darinliegenden Gegenstände entfernt oder wenigstens mit Lack überzogen waren, wieder für Meßzwecke verwendbar. — Welche Lehren sind nun aus dem Vorfall (übrigens dem ersten derartigen, der sich in der Reichsanstalt ereignet hat) zu ziehen? 1. Wie schützt man sich vor der Explosion? Zunächst hat sich gezeigt, daß das Einschmelzen eines Platindrähtchens nicht nur eine Explosion nicht verhindern kann, sondern wahrscheinlich sogar die Widerstandsfähigkeit des Einschmelzrohres gegen inneren Überdruck stark herabsetzt. Denn darüber kann nach dem ganzen Aussehen der Splitter oder, besser gesagt, der pulverförmigen Reste des Röhrchens kein Zweifel sein, daß die unmittelbare Ursache der Zertrümmerung ein starker Überdruck im Innern gewesen sein muß. Bei der Entstehung dieses Überdruckes spielte wohl sicher die Knallgasentwickelung aus den Feuchtigkeitsresten die Hauptrolle. Ob der Zertrümmerung eine elektrische Entladung vorhergegangen ist, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden. Ist letzteres der Fall gewesen, so handelt es sich wahrscheinlich um einen Gleitfunken an der inneren Glaswand, denn obwohl die auftretenden elektrischen Spannungen ganz gewaltig sein können, ist es doch nicht sehr wahrscheinlich, daß die angehäuften Elektrizitätsmengen ausreichen, um eine Glasdicke von fast

1 mm zu durchschlagen. Es ist nach alldem wohl anzunehmen, daß die Explosionsgefahr wesentlich verringert wird, wenn sowohl das Radiumsalz als auch das Glasrohr vor dem Einschmelzen möglichst scharf getrocknet werden, und wenn das Salz nicht auf ein zu kleines Volumen zusammengezwängt wird; im Hinblick auf letzteren Punkt ist es interessant, daß das Unglückspräparat bei weitem das höchstkonzentrierte war, mit welchem die Reichsanstalt bisher zu tun hatte. Die Aufbewahrung in genügend großen Pappschachteln, welche innen sauber mit Glanzpapier ausgeklebt sind, hat sich nach dem Mitgeteilten nicht schlecht bewährt; vorzuziehen sind vermutlich noch Schachteln aus glattem Zelluloid mit gut schließendem, übergreifendem Deckel, da sich aus diesen die letzten Reste leicht durch Abkratzen wiedergewinnen lassen. 2. Wie hat man sich zweckmäßig zu verhalten, wenn ein konzentriertes radioaktives Präparat durch Explosion, Fallenlassen od. dgl. zertrümmert wird? Das schon früher vorgeschlagene Verfahren (H. Geiger, Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstr. 26, S. 391) hat sich in dem vorliegenden Falle gut bewährt: Zunächst in Ruhe einen genauen Plan zurechtlegen, nötigenfalls Dunkelheit abwarten, inswischen die Unglücksstätte vor Zugluft schützen, die durch ihre Leuchtwirkung ohne weiteres erkennbaren Teile sammeln, sodann die ganze Umgebung mit trockenem Pinsel und kleiner Aluminiumblechschaufel sorgfältig aufkehren und den Kehricht in ein besonderes Glasrohr füllen. Bei zu starker Verunreinigung muß letzterer Teil unter Umständen von neuem aufgearbeitet werden.

Eine Frage, welche ebenfalls von großer Wichtigkeit für jeden ist, welcher dauernd mit starken radioaktiven Präparaten zu tun hat, ist die nach den gesundheitlichen Schädigungen. Durch Klagen der Prüfbeamten des Lab. f. Rad. über Nervosität, Kopfschmerz, Schwindel usw. veranlaßt, hat die Reichsanstalt eine Umfrage bei den bekanntesten Spezialisten für Radiumtherapie und Radiumproduzenten in die Wege geleitet. Die bisher vorliegenden Ergebnisse dieser Umfrage sind z. T. sehr widersprechend. Mit einiger Sicherheit kann man nur eines daraus entnehmen, daß nämlich besonders blutarme und nervöse Leute am besten nicht mit den in Frage stehenden Arbeiten zu beschäftigen sind. Man kann nur wünschen, daß bald von berufener Seite eine systematische Klärung dieser wichtigen Frage in Angriff genommen wird.

Herr Karl F. Herzfeld gemeinsam mit K. Fischer-München:

ANWENDUNG DES NERNSTSCHEN WÄRMETHEOREMS AUF VERDÜNNTE LÖSUNGEN.

Die Berechnung chemischer Gleichgewichte, an denen nur Gase und feste Körper teilnehmen, ist durch das Nernstsche Theorem[1]) zu einem Abschluß gekommen. Dagegen fehlt die Ausdehnung auf das wichtige Gebiet der verdünnten Lösungen.

Es sei gestattet, zuerst die Art, wie Gasgleichgewichte durch das Nernstsche Theorem berechenbar werden, darzustellen, um die analoge Lösung der Aufgabe für die Lösungen deutlicher zu machen.

Das Prinzip hierbei ist, daß im Gleichgewicht die maximale Arbeit beim Umsatz von einem Mol gleich Null, bzw. gleich der zu leistenden äußeren Arbeit ist. Haben wir also z. B. zwei Gase 1 und 2, die sich zu einem festen Stoff 3 vereinigen, mit diesem im Gleichgewicht, dann ist die maximale Arbeit gleich der Differenz der „freien Energien" der entstandenen und verschwundenen Stoffe. Diese ist für den festen Körper

$$U_3 - \int_0^T \gamma_3 \, dT - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \gamma_3 \, dT,$$

wo die U den Energieinhalt, γ die spezifische Wärme bezeichnet. Wir wollen mit Nernst das erste Integral mit $(U - U_0)$, das zweite mit $(A - A_0)$ bezeichnen. $U - U_0 + A - A_0$ ist also die „gebundene Energie", d. h. die Differenz zwischen freier und Gesamtenergie.

Entsprechend gilt für die Gase

$$U_{1,2} + RT \ln p_{1,2} - G_{1,2}^{(p)}.$$

$G_{1,2}^{(p)}$ ist die „gebundene Energie" von einem Mol Gas beim Druck $p = 1$, also eine Abkürzung für $\gamma_p T \ln T + \gamma_p T + 2{,}3\, RTC$ (chemische Konstante).

Setzt man nun die Differenz der freien Energie gleich der äußeren Arbeit

$$U_1 + RT \ln p_1 - G_1 + U_2 + RT \ln p_2 - G_2 - [U_3 - (U_3 - U_{03}) - (A_3 - A_{03})] = 2pV,$$

so überzeugt man sich leicht, daß die üblichen Formeln herauskommen. Für die Berechnung kommt es also auf die Kenntnis der G an, und diese hat uns das Nernstsche Theorem z. B. aus Dampfdruckmessungen kennen gelehrt. Nun ist dazu noch etwas zu sagen. G ist in gegebener Weise temperaturabhängig, doch ist diese Abhängigkeit von $\frac{G}{T}$ nicht sehr groß, es kommt nur auf den Gesamtwert von G an und man kann eine provisorische Wahl von γ durch die Wahl der chemischen Konstanten kompensieren. Nun hat sich glücklicherweise herausgestellt, daß man für alle Gase in Näherung mit einem γ und einem ungefähren C-Wert rechnen kann. Das

---
[1]) S. z. B. W. Nernst, Der neue Wärmesatz, Halle 1919.



ist praktisch sehr wichtig, hat aber mit der prinzipiellen Gültigkeit des Nernstschen Theorems nichts zu tun. Erst die zweite Stufe in der Lösung des Problems besteht dann darin, daß man die theoretische Deutung und Vorausberechnung von C versucht.

Wir sehen nun, daß sich das Prinzipielle ohne weiteres auf Lösungen übertragen läßt. Wir setzen für die freie Energie der Lösung entsprechend

$$U + RT \ln c - G \quad \text{(c Konzentration)}$$

und haben nun die Größe G, die gebundene Energie einer 1 molaren Lösung (natürlich abzüglich der entsprechenden Größe des darin enthaltenen Lösungsmittels) zu finden. Vor 4 Jahren hatte ich versucht[1]), theoretisch für G bei Ionen den gleichen Wert zu setzen wie für entsprechende Gase, doch war der Versuch vollständig gescheitert. Es hatte sich aber ein Zusammenhang zwischen den Abweichungen und der Ionenbeweglichkeit ergeben, weshalb die Abweichung auf Komplexbildung geschoben wurde. Es bleibt daher nur übrig, den Weg zu gehen, den Nernst zuerst bei den Gasen eingeschlagen hat und G aus einer Messung zu berechnen. Ich sage ausdrücklich G, denn eine Aufteilung auf mehrere Glieder erweist sich als nicht zweckmäßig, aber auch nicht als nötig, da wir uns auf wäßrige Lösungen beschränken wollen.

Wir wollen zuerst über Ionenlösungen sprechen und dabei Zimmertemperatur annehmen. Da wir nie ein Ion allein haben, können und brauchen wir stets nur Differenzen, bzw. Summen von Ionenkonstanten zu bestimmen. Ich habe willkürlich als Normalion Ag^+ angenommen. Die Größen, aus denen G bestimmt wurde, sind analog wie bei Gasen entweder Normalpotentiale, d. h. Lösungstensionen von Metallen (entsprechend Dampfdrucken bei Gasrechnungen) oder Löslichkeiten schwerlöslicher Salze (entsprechend Dissoziationsdrucken). Die Normalpotentiale hängen mit den G durch die Formel zusammen:

$$(E_1 - E_2)F = \frac{1}{\nu_1}[-U_1 - G_1 + (U_f - U_{0f})_1 + (A_1 - A_{01})] - \frac{1}{\nu_2}[-U_2 - G_2 + (U_f - U_{0f})_2 + (A_2 - A_{02})].$$

$\frac{U_1}{\nu_1} - \frac{U_2}{\nu_2}$ ist die Differenz der Lösungswärme von 1 Äquivalent der Metalle mit den Wertigkeiten ν_1, ν_2, beim Auflösen in verdünnten Säuren d. h. die Energieänderung des Vorganges Metall 1 + Ion 2 → Ion 1 + Metall 2. Andererseits gilt für die Löslichkeit eines binären Salzes z. B.

$$2RT \ln c = -Q + G_1 + G_2 - (U_f - U_{0f}) - (A_f - A_{0f}).$$

[1]) K. F. Herzfeld, Ann. Physik 56, 133 (1918).

Man sieht, daß zur Rechnung die Kenntnis des Verlaufs der spezifischen Wärme entweder der Metalle oder der festen Salze notwendig ist. Mit den vorhandenen Daten wurde für G folgende Tabelle 1 berechnet. Die Größe G für solche

Tabelle 1.

Element x	$\frac{1}{\nu} G_x - G_{Ag}$	$\frac{\frac{1}{\nu} G_x - G_{Ag}}{2{,}3\,RT}$
Fe^{+++}	− 65200	− 48,9
Al^{+++}	− 20300	− 15,2
Tl^{+++}	− 16400	− 12,3
Fe^{++}	− 10800	− 8,3
Cu^{++}	− 9650	− 7,2
Zn^{++}	− 8800	− 6,6
Hg^{++}	− 8100	− 6,1
Mg^{++} (MgF_2) . . .	− 5300	− 4,0
Pb^{++}	− 5300	− 4,0
Ca^{++} [$Ca(OH)_2$] . .	− 4250	− 3,2
Hg^{+}	− 3300	− 2,5
H^{+}	− 3200	− 2,4
Tl^{+}	+ 1600	+ 1,2
F^{-} (CaF_2)	+ 500	+ 0,37
OH^{-} (H_2O)	+ 2300	+ 1,7
SO_4^{--} (Hg_2SO_4) . .	+ 6300	+ 4,7
Cl^{-} (AgCl)	+ 9000	+ 6,75
Br^{-} (AgBr, PlBr) .	+ 11700	+ 8,8
J^{-}	+ 13800	+ 10,3

Ionen, neben denen Salze in Klammern stehen, wurden aus der Löslichkeit dieser, die anderen aus den Normalpotentialen (meist den Wilsmoreschen[1])] gerechnet, OH^- aus dem Wasserdissoziationsgleichgewicht. Die G selbst sind direkt cal in Mol, so daß man den Einfluß von Fehlern in den Wärmetönungen sofort erkennt, die letzte Spalte enthält $\frac{G}{2{,}3\,RT}$ zur Umrechnung auf Briggsche Logarithmen und ist daher das Analogon zum Nernstschen Ausdruck $1{,}75 \lg T + C + 0{,}76$ + Summand zur Umrechnung von Drucken und Konzentration. Wir sehen, daß die Bequemlichkeit der Gasrechnungen, mit einer einzigen Größe G für alle Gase angenähert rechnen zu können, fortfällt. Wir sehen andererseits die bemerkenswerte Tatsache, daß die Größe G desto stärker negativ ist, je hydrophiler das Ion ist, je größer seine Hydratationswärme ist. Über das Physikalische an diesem Resultat wollen wir später sprechen. Bemerkt sei noch die auffallende Größe für Fe^{+++}, die vielleicht an einer fehlerhaften Potentialbestimmung liegt.

Wie können wir die Resultate benützen? Das Nernstsche Theorem hat gelehrt, aus Normalpotentialen die Löslichkeit schwerlöslicher Salze zu berechnen. Sachlich geben wir hierin nichts Neues. Aber der Weg über die Potentiale ist ein Umweg, das Primäre und für die Rechnung

[1]) Nach W. Nernst, Theor. Chemie, Stuttgart, 8. bis 10. Aufl., 849 (1921); die anderen Daten nach Landolt-Börnstein, 4. Aufl., und H. Miething, Abhandlung der Bunsengesellschaft N. 9, Halle 1920.

weitaus Einfachere sind die G's, die die Rechnung genau so zu führen gestatten wie bei Gasen.

Wir können also erstens für die Metalle, deren G aus Löslichkeiten bestimmt ist, das Potential rechnen. So ergibt sich Ca = — 2,89 (nicht gemessen), Mg = — 2,55 gegen gemessen — 1,55. Das aus dem gemessenen Potential für Mg folgende G würde zu ganz falschen Löslichkeiten führen, auch liegt das gemessene Mg-Potential auffallend edel. Zweitens können wir als wichtigstes Löslichkeiten schwerlöslicher Salze berechnen. Der Gang der Rechnung und die Resultate finden sich in Tabelle 2. Sie stimmen teilweise ganz gut mit der Erfahrung, was natürlich nur ein anderer Ausdruck dafür ist, daß man nach dem Nernstschen Theorem aus Normalpotentialen Salzlöslichkeiten berechnen kann. Bei den Bleisalzen sind als Wärmetönungen die von Koref und Braune[1]) gemessenen benutzt. Bei leichtlöslichen Salzen z. B. $CaCl_2$, AgF ergibt sich aus der Rechnung die Leichtlöslichkeit, doch ist das Salz stets noch viel löslicher als nach der Rechnung, was nach den bekannten Eigenschaften so hochkonzentrierter Salzlösungen auch zu fordern ist.

Tabelle 2.
(Eingeklammerte Werte sind geschätzt.)

	TlCl	TlBr	TlJ	AgCl	AgBr	AgJ
$G_1 + G_2$	10600	13300	15400	9000	11700	13800
$-(U_t - U_{0t} + A - A_0)$.	— 7300	(— 7600)	(— 8000)	— 6670	(— 7300)	— 7600
— Q	— 10100	— 13400	— 17600	— 15800	— 20400	— 26900
2 RT ln C_{ber}	— 6800	— 7700	— 10200	— 13440	— 16000	— 20700
2 RT ln C_{gem}	— 5048	— 7600	— 10060		— 16900	— 21500

	CaF_2	$PbCl_2$	$PbBr_2$	PbJ_2
$G_1 + 2\,G_2$	— 7560	7400	12800	17000
$-(U_t - U_{0t} + A - A_0)$.	— 4557	— 9800	(— 10900)	— 12000
— Q	— 2700	— 7800	— 10400	— 16400
3 RT ln C_{ber}	— 14820	— 10200	— 8500	— 11400
3 RT ln C_{gem}		— 5900	— 6540	— 11500

Ferner erkennt man aus der Tabelle die Tatsache, die ja schon lange vermutet wurde, daß der Gang der Lösungswärme den Gang der Löslichkeit bei solchen schwerlöslichen Salzen bestimmt, die ein Ion gemeinsam haben. Man vergleiche etwa die Reihe TlCl — TlBr — TlJ, die Silberhalogenide, die Bleihalogenide, dann TlCl — AgCl usw. Es ist also das Salz mit der negativeren Lösungswärme das schwerer lösliche; das kommt, wie wir sehen, so zustande, daß der entgegengesetzte Gang der G meist schwächer ist als der der Lösungswärme und dazu noch durch das feste Salz teilweise kompensiert wird.

Beim Vergleich ähnlicher Salze mit zwei verschiedenen Ionen (AgCl — TlJ) stimmt es nicht mehr genau, bei ganz verschiedenen Salzen auch nicht der Größenordnung nach.

Wir haben, bevor wir an die Berechnung von Ionengleichgewichten gingen, die Löslichkeit von Gasen in Wasser berechnet, da wir hier einfachere Verhältnisse zu finden hofften. Es ist die Löslichkeit

$$RT \ln \alpha = Q - G_{Gas} + G_{lösl}.$$

Für H_2, O_2, CO, N_2, Emanation wurden die Interpolationsformeln von Jäger[1]) benutzt, für di Edelgase die Messungen von Antropoff[2]). Diese wurden graphisch aufgetragen und zwar die Löslichkeit gegen $\frac{1}{T}$. Das ist für solche Rechnungen sehr bequem, da nach

$$-T^2 \frac{d \ln \alpha}{dT} = + \frac{d \ln \alpha}{d \frac{1}{T}} = \frac{Q}{R}$$

die Neigung direkt $\frac{Q}{R}$ gibt. So ergibt die erste Differentiation Q, die zweite die spezifische Wärme γ. Hierbei stellte sich heraus, daß hier einer der Fälle vorliegt, in welchen eine Trennung in einen temperaturabhängigen Bestandteil Q_0 und einen Anteil der spezifischen Wärmen $\int_0^T \gamma \, dT$ unzweckmäßig ist. Das ist zweckmäßig, wenn der letztere Teil nur eine kleine Korrektur ausmacht. Hier ist das aber nicht so, die spezifische Wärme (Lösung — Lösungsmittel — Gelöstes als Gas) ist sehr groß (20 bis 40 cal pro Grad) und die Lösungswärme wechselt auch ihr Zeichen, was der Tatsache des Löslichkeitsminimums entspricht.

Mir scheint diese Tatsache der starken Temperaturabhängigkeit sehr dafür zu sprechen, daß

[1]) G. Jäger, Wien. Ber. **124**, 287 (1915).
[2]) A. v. Antropoff, Z.El.Ch. **25**, 269 (1919).

[1]) H. Braune und F. Koref, Z.a.Ch. **87**, 775 (1914). Die Zahlen für die G von Pb (Lösungswärme des Pb) scheinen sehr unsicher, G ist vielleicht von 3000 cal positiv, was die berechneten Werte für Pb-Salze um ebensoviel erhöhen würde.



die Lösungswärme der Gase nicht in einer wirklichen stöchiometrischen chemischen Verbindung zwischen Gas und Wassermolekülen, sondern in dem mehr physikalischen Vorgang der Polarisation, d. h. des Richtens der Wassermoleküle ihren Grund hat, welcher Vorgang natürlich stark temperaturabhängig ist. Dann ist natürlich das nur eine andere Ausdrucksweise für die starke Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante des Wassers.

Auch hier bewährt sich wieder der enge Zusammenhang zwischen der Hydratationswärme, die ja hier mit der Lösungswärme identisch ist, und der Größe G. Die ausführliche Publikation dieser Rechnungen wird an anderem Orte erfolgen.

Um den Sinn dieser Tatsache zu erfassen, müssen wir nach der statistischen Bedeutung von G fragen. Es zeigt sich nun, daß G im wesentlichen den Raum mißt[1]), der einem Atom zur Verfügung steht; negatives G bedeutet kleinen Raum bzw. Herabsetzung der dem Atom selbst oder auch dem Lösungsmittel zur Verfügung stehenden Bewegungsmöglichkeit. Dann wird der Zusammenhang im Verein mit der neueren Lösungstheorie[1]) verständlich, denn starke Hydrophilie, also große Lösungs-, bzw. Hydratationswärme bedeutet das Richten vieler Wassermoleküle und damit die Einschränkung ihrer Drehungsmöglichkeit. Die weitere theoretische Verfolgung dieses Gedankens behalte ich mir vor. Um zusammenzufassen, ist jetzt die Theorie etwa so weit wie für die Gase unmittelbar nach dem Erscheinen der Nernstschen Arbeit von 1906[2]). Das dringendste praktische Erfordernis wären möglichst viel Messungen des Verlaufs der spezifischen Wärme schwerlöslicher Salze.

Zur Erreichung der zweiten Stufe, nämlich der theoretischen Berechnung von G, ist eine Möglichkeit zu sehen.

[1]) K. Fajans, NW. **9**, 729 (1921).

[1]) z. B. K. F. Herzfeld, Ph.Z. **22**, 186 (1921); **23**, 95 (1921).
[2]) W. Nernst, Gött. Nachr. 1 (1906).

Herr C. Drucker:

KONSTITUTION WÄSSRIGER LÖSUNGEN VON THALLIUMSALZEN.

(Phys.-Chem. Institut der Universität Leipzig.)

In meinen vor zwei Jahren veröffentlichten Untersuchungen über ternäre Elektrolyte[1]) war unter anderen ein sehr auffälliges Resultat gefunden worden. Es hatte sich ergeben, daß die Beweglichkeit des Tons $TlSO_4'$ bei 18° den ungewöhnlich hohen Wert von etwa 116 aufwies. Diese Zahl war aus der Leitfähigkeit des Thallosulfates unter Benutzung der dort ermittelten Konzentrationen von SO_4'', Tl' und $TlSO_4'$ abgeleitet worden, Zahlen, die als hinreichend genau erschienen, abgesehen von der bei höherer Konzentration auftretenden Bildung von $Tl_2^{\cdot\cdot}$, die damals nicht quantitativ in die Rechnung einbezogen werden konnte. Um nun über dieses Komplexion näheren Aufschluß zu bekommen, habe ich weiterhin mit Thallonitrat gearbeitet und teile hier die gewonnenen Ergebnisse mit.

Bei Thallonitrat wird man annehmen dürfen, daß in mäßig verdünnten Lösungen ein komplexes Anion nur in sehr kleiner Menge auftritt; es bleiben also folgende Stoffarten übrig: $TlNO_3$, $Tl^{\cdot}$, $NO_3^{\cdot}$, $Tl_2^{\cdot\cdot}$.

Nun ergibt die Kryoskopie, wie ich des öfteren dargelegt habe, in einem solchen Falle direkt ohne spezielle Annahmen die Konzentrationsdifferenz von NO_3' und $Tl_2^{\cdot\cdot}$.

Wir bezeichnen die Gesamtkonzentration des Salzes mit C (Mol/Liter), und m (Mol/kg Wasser), ferner die räumlichen Konzentrationen von NO_3' mit s, Tl mit a, $Tl^{\cdot\cdot}_2$ mit b, $TlNO_3$ mit w, die Gefrierpunktserniedrigung mit $\varDelta$, die Raoultschen Konstante 1,855 mit E und den Quotienten $\varDelta : E$ mit G.

Es ist dann[1]):

$$\begin{array}{ll} 1. & C = a + 2b + w = s + w \\ 2. & G = a + b + s + w \\ \hline 3. & G - C = s - b = a + b. \end{array}$$

In 3 kann nun entweder s oder a nach anderen Methoden bestimmt werden; und ermittelt man beide direkt, so ergibt sich eine Überbestimmung, die als Kontrolle wichtig ist.

Ich habe nun a mittels Konzentrationsketten des Schemas

$$Tl\,Amalgam \mid \underset{c_1}{TlNO_3} \mid \underset{c_2}{TlNO_3} \mid Tl\,Amalgam$$

nach der Nernstschen Formel bestimmt, wobei C_1 stets so verdünnt war, daß man $b = 0$ annehmen und a aus der Leitfähigkeit berechnen durfte. Ferner habe ich s aus der Überführungszahl n_A des Anions abgeleitet. Denn hier ist, wenn μ die molare Leitfähigkeit und $v_s = 61{,}7$ die Beweglichkeit von NO_3' bedeutet,

$$\begin{array}{ll} 4. & n_A \cdot C \cdot \mu = s \cdot v_s \\ & n_k \cdot C \cdot \mu = a \cdot u_a + b \cdot u_b \end{array}$$

Die weiteren Berechnungen bedürfen keiner Erläuterung; wir können also zu den Versuchsresultaten übergehen.

[1]) Z. El. Ch. **26**, 364 (1920). Z. f. phys. Chem. **96**, 381 (1920).

[1]) Bei genauer Berechnung ist auf den Unterschied von C und m Rücksicht zu nehmen; soweit dies bei höheren Konzentrationen erforderlich erscheint, ist es im Folgenden geschehen.

1. Gefrierpunkte.

Ich habe mit dem Beckmannschen Apparate einige Versuche gemacht, dann aber mit einem seit etwa 20 Jahren in meinem Besitz befindlichen großen Beckmannthermometer gearbeitet, welches in $0{,}002^0$ geteilt ist und $0{,}0002^0$ ablesen läßt. Diese feine Teilung kann nicht ausgenutzt werden, weil die Reproduzierbarkeit der Ablesung von Hg-Thermometern nur in ganz seltenen Fällen auf weniger als $0{,}001^0$ sicher ist, indessen erlaubt dieses Instrument $0{,}001^0$ sicher zu stellen und gestattet natürlich weit größere Sicherheit der Ablesung.

Es wurde in einen Weinholdbecher von etwa 150 cm^3 Inhalt eine Masse aus feinem Eis und und vorgekühlter Lösung gebracht. Der Becher war von einem Glasgefäß umgeben, das seinerseits in einem weiteren Gefäß mit schwacher Kältemischung stand. Um dieses lag noch ein Wärmeschutzmantel. Das Thermometer wurde in den Becher eingesenkt, ein mechanischer Rührer in Gang gesetzt und die Ablesung gemacht, sobald längere Zeit Temperaturkonstanz bestand. Dann wurde vorsichtig eine Probe entnommen und analysiert. Diese Analyse erfolgte sehr einfach durch Messung der Leitfähigkeit bei 18^0, da hierfür sehr genaue Zahlen von Kohlrausch vorliegen.

Zunächst wurde das Thermometer mittels Lösungen von $AgNO_3$ und H_2SO_4 geprüft, die sehr zuverlässig von Roth[1]) gemessen sind. $AgNO_3$ wurde mit Rhodan, H_2SO_4 mit Baryt titrirt. Es ist nicht nötig, die gewonnenen Werte anzuführen; sie fallen genau in die Literaturkurven und die Differenzen liegen innerhalb $0{,}001^0$.

Für $TlNO_3$ wurde nunmehr folgendes gefunden.

Tabelle 1.

Nr.	C	m	Δ
1	0,0587	0,0588	0,197
2	0,0977	0,0981	0,313
3	0,1185	0,1191	0,373
4	0,1390	0,1397	0,437
5	0,0929	0,0932	0,291
6	0,0784	0,0786	0,254
7	0,0477	0,0478	0,160
8	0,0381	0,0381	0,128
9	0,0259	0,0259	0,088
10	0,0136	0,0136	0,048

Die Kurve fällt bis etwa $C = 0{,}06$ völlig mit der des Silbernitrates zusammen, in Übereinstimmung mit der früher gefundenen Tatsache, daß auch Tl_2SO_4 bis $C = 0{,}05$ keine Gefrierpunktsanomalie zeigt. Soweit also dürfte $Tl_2^{\cdot\cdot}$ nur in kleinen Mengen vorhanden sein. Bei höheren Konzentrationen dagegen wird die Depression merklich zu klein und bleibt bei $C = 0{,}14$ um etwa $0{,}025^0$ hinter der von $AgNO_3$ zurück.

1) Landolt-Börnshein-Roth. 4. Aufl. S. 817 und 814.

2. Konzentrationsketten.

Es wurde mit der üblichen Methode unter Verwendung eines guten Capillarelektrometer bei Zimmertemperatur (17^0) gearbeitet. Die Elektroden bestanden beiderseits aus Thallium-Amalgam von etwa 5 %, die Zwischengefäße enthielten entweder die konzentrische Lösung oder gesättigtes Kaliumchlorid, das zwar eine Fällung an der Grenze bewirkt, aber dadurch keine Störung verursacht. Die aus der folgenden Tabelle ersichtliche sehr kleine Differenz zwischen den beiden Werten steht in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß die Überführungszahl von $TlNO_3$ nahe bei 0,5 liegt. Die eine Lösung enthielt stets 0,0107, die andere C Mol/Liter. Aus der Leitfähigkeit bei 18^0 berechnet sich für jene[1]) mit dem Grenzwerte $\mu = 61{,}7 + 66{,}2 = 127{,}9$ eine Konzentration $a = 0{,}00991$ des Tl-Ions und damit findet man die anderen Konzentrationen a nach[1])

$$5.\quad \pi_1 = 2\, n_A \cdot 0{,}0581 \cdot \log \frac{a}{0{,}0098},$$

n_A ist hierbei zu 0,49 für $e > 0{,}07$, 0,48 für $e < 0{,}07$ angenommen (es variiert etwas mit der Konzentration, siehe unten). Bei Zwischenschaltung von KCl wurde nach

$$5a.\quad \pi_2 = 0{,}0581 \cdot \log \frac{a}{0{,}0098}$$

berechnet; die gefundenen Werte sind mit a_1 (5) und a_2 (5a) bezeichnet.

Tabelle 2.

Nr.	C	π_1	π_2	a_1	a_2
1	0,1530	0,0536	0,0540	0,084	0,085
2	0,1124	0,0463	0,0480	0,065	0,067
3	0,0766	0,0392	0,0410	0,048	0,051
4	0,0568	0,0325	0,0344	0,038	0,039
5	0,0281	0,0177	0,0200	0,020	0,022
6	0,0183	0,0099	0,0103	0,015	0,015
7	0,0107	—	—	0,0099	0,0099

3. Überführungszahlen.

Es wurden nur einige vorläufige Versuche angestellt. Als Anode diente metallisches Thallium, als Kathode Quecksilber, die Strommenge wurde mit einem Silbergewichtsvoltameter bestimmt. Bei luftfreien Lösungen erfolgt keine Thalliumauflösung ohne Strom; trat eine solche ein, so wurde sie aus der Alkaleszenz durch Austitriren mit HNO_3-

1) Es ist, wie man aus den folgenden Ergebnissen schließen kann, wohl möglich, daß diese Zahl $a = 0{,}0099$ für $C = 0{,}0107$ ein wenig zu hoch gewählt ist, da auch dort noch die relative Menge von $Tl_2^{\cdot\cdot}$ nicht ganz verschwunden sein wird. Mehr als 1 bis 2 % wird das nicht ausmachen, und so wollen wir 0,0098 statt 0,099 setzen.

Lösung ermittelt; der Fehler war stets sehr klein. An der Kathode erfolgt keine Wasserstoffentwicklung. Unter diesen Umständen ließ sich, da kein fremder Stoff in die Lösungen kann, die Analyse wieder sehr bequem und hinreichend genau mittels Leitfähigkeitsmessung der Lösungen bei 18^0 durchführen. Zur Umrechnung auf Gewichtsmengen dienten neue Dichtemessungen der Lösungen. Da die Messungen noch genauer wiederholt werden sollen, gebe ich die Versuche nicht mit Einzelheiten an.

Es wurde bei 17^0 gefunden:

Tabelle 3.

C	n_A
0,14	0,494
0,14	0,500
0,10	0,488
0,06	0,483
0,06	0,488

Der theoretische Grenzwert ist 0,482. Trotz der geringen Genauigkeit ist der Anstieg mit der Konzentration unverkennbar. Setzen wir für $n_A = 0{,}496$, bei $C = 0{,}14$, 0,488 bei 0,10, 0,485 bei 0,06, so können wir für die folgenden Berechnungen interpoliren.

4. Leitfähigkeit und Dichte.

Da Kohlrauschs Tabelle bei $C = 0{,}1$ abbricht, habe ich noch weitere Bestimmungen bei 18^0 gemacht. Es wurde gefunden:

Tabelle 4.

C	$\varkappa$	$\mu = \frac{\varkappa \cdot 1000}{C}$	d_4^{18}
0,0945	0,009667	101,9	1,0200
0,1393	0,01397	97,4	1,0300
0,1813	0,01711	94,5	1,0392

Die Zusammenfassung und Interpolation aller bisher gewonnenen Zahlen ergibt folgende Grundlagen für die weitere Rechnung:

Tabelle 5.

C	G — m	n	μ	a [1]
0,15	—	0,497	96,5	0,086
0,14	0,095	0,495	97,3	0,082
0,12	0,084	0,492	99,2	0,073
0,10	0,072	0,489	101,2	0,063
0,08	0,060	0,488	103,4	0,053
0,06	0,046	0,485	106,2	0,043
0,05	0,040	0,484	107,9	0,037
0,04	0,033	0,483	109,7	0,031

So erhält man folgende Werte für b, w und s:

[1]) Nach a_2 in Tabelle 2.

Tabelle 6.

C	a	b	w	s	s'	k	ϱ
0,14	0,082	0,013	0,032	0,108	0,109	0,28	1,9
0,12	0,073	0,011	0,025	0,095	0,095	0,28	2,1
0,10	0,063	0,009	0,019	0,081	0,080	0,27	2,3
0,08	0,053	0,007	0,013	0,067	0,066	0,27	2,5
0,06	0,043	0,003	0,011	0,049	0,050	0,19	1,6
0,05	0,037	0,003	0,007	0,043	0,042	0,23	2,2
0,04	0,031	0,002	0,005	0,035	0,034	0,22	2,1

Wenn diese Zahlen richtig sind, so wird

$$6.\quad \frac{b}{a^2} = \varrho = \text{konst}.$$

Wie die letzte Kolumne zeigt, trifft dies zu, und wir erhalten im Mittel

$$\varrho = 2{,}1$$

Weiterhin soll dann auch

$$7.\quad \frac{a \cdot s}{w} = k = \text{konst}.$$

Auch diese Zahl scheint innerhalb der Fehlergrenzen konstant zu sein ($k = 0{,}27$).

Eine Stütze erhält dieses Ergebnis durch die Berechnung von s nach Formel 4, welche von allen anderen unabhängig ist. Aus den nach Tabelle 3 interpolierten Werten der Überführungszahl und der Leitfähigkeit (nach Kohlrausch und den Zahlen der Tabelle 4) findet man die in Tabelle 6 unter s' angeführten Werte. Wie man sieht, stehen diese in vollkommener Übereinstimmung mit den anderen[1]).

Wir dürfen wohl danach sagen, daß das Thalliumnitrat ein neues Beispiel für das Zutreffen der einfachen Grenzgesetze in verdünnten Salzlösungen ist. Es scheint mir nun endlich an der Zeit, daß die Literatur den Nachweis dieser Tatsache als geführt anerkennt.

Es besteht nun auch die Möglichkeit der Berechnung der Beweglichkeit u_b des Ions $Tl_2^{\cdot\cdot}$. Die Molarleitfähigkeit μ ergibt sie sofort zu

$$8.\quad u_b = \frac{\mu \cdot C - s \cdot 61{,}7 - a \cdot 66{,}2}{b}$$

wie die folgende Tabelle zeigt.

Tabelle 9.

C	u_b
0,1500	106
0,1400	111
0,1200	111
0,1000	105
0,0800	108

Diese Zahlen sind natürlich wenigstens um 10 % unsicher, aber der Mittelwert $u_b = 110$

[1]) Ich möchte jedoch trotzdem diese Zahlen nur als vorläufige betrachen, weil die Überführungszahlen noch Fehler von 1 % haben können.

wird wohl dem wahren Betrage ziemlich nahe kommen. Er ist übrigens von durchaus plausibler Größe, da er etwas kleiner ist als die doppelte Beweglichkeit des einwertigen Ions $Tl^{\cdot}$ und etwa gleich den Werten der zweiwertigen Erdalkalimetalle.

Hiernach lassen sich die früheren Untersuchungen am Thallosulfat ergänzen bzw. verbessern. Zunächst erkennt man, daß die Beweglichkeit des Ions $TlSO_4'$ tatsächlich nicht den absonderlich hohen Wert 116 hat. Denn in der Berechnung hatte nicht auf die Gegenwart von $Tl_2^{\cdot\cdot}$ Rücksicht genommen können, weil die geringe Löslichkeit von Tl_2SO_4 bei 0^0 die kryoskopische Untersuchung der höheren Konzentrationen nicht erlaubte und deshalb der Nachweis des allerdings auf Grund des Verhaltens des sauren Sulfates bereits vermuteten komplexen Kations nicht zu führen war. Nunmehr aber gestattet die Kenntnis der Konstanten $\varrho = [Tl_2^{\cdot\cdot}] : [Tl^{\cdot}]^2 = 2{,}1$ die Berechnung auch für die Sulfatlösungen. Führen wir dies in die für das saure Sulfat gefundenen Werte[1]) ein, so verändern sich die dort berechneten Zahlen in der Weise, daß ein Mittelwert von etwa

$$\frac{a \cdot s}{s_a} = \frac{[Tl^{\cdot}] \cdot [SO_4'']}{[TlSO_4']} = 0{,}025$$

statt 0,014 resultiert. Damit findet man dann am neutralen Sulfat Konzentrationen, die für die Beweglichkeit von $TlSO_4'$ bei 18^0 etwa 60 ergeben. Beispielsweise wird für die Konzentration $C = 0{,}08$ von Tl_2SO_4 gefunden: $a = 0{,}074$, $b = 0{,}011$, $s = 0{,}019$, $s_a = 0{,}058$, und die Leitfähigkeit ergibt dann

$$v_{TlSO_4} = \frac{1}{0{,}058} \cdot (0{,}08 \cdot 153{,}4 - 0{,}074 \cdot 66{,}2 - 0{,}011 \cdot 110 - 0{,}019 \cdot 134) = 62\,.$$

Im Vergleiche dazu hatten die früheren Zahlen gelautet

$$v_{TlSO_4} = \frac{1}{0{,}054} (0{,}08 \cdot 153{,}4 - 0{,}074 \cdot 66{,}2 - 0{,}0102 \cdot 134) = 111\,.$$

Es besteht noch eine weitere Möglichkeit v_{TlSO_4} zu berechnen. Sie gründet sich auf folgende Beziehungen der Überführungszahlen n_A des Anions und n_K des Kations von Tl_2SO_4

$$9a. \quad n_A \cdot \mu \cdot C = s \cdot v_S + 2\, s_a v_{S_a}$$

$$9b. \quad n_K \cdot \mu \cdot C = a \cdot u_a + b \cdot u_b - s_a \cdot v_{S_a}\,.$$

Da nun in 9b alles bis auf das Glied $s_a \cdot v_{S_a}$ bekannt ist, so kann man dieses berechnen und den Wert in 9a einsetzen, so daß dort als einzige Unbekannte noch s verbleibt. Ist dieses so ermittelt, so findet sich wie früher $s_a = a + 2b - 2s$ und $w = C - s - s_a$.

Leider ist dieser Weg zur Zeit nicht gangbar, weil die kleinen Fehler der bekannten Daten mit starken Übersetzungen behaftet sind. Nur als Beispiel berechnen wir für $C = 0{,}1$ mit unseren Daten und den früher zitierten Werten der Überführungszahl wie folgt:

$a = 0{,}090 \quad b = 0{,}090^2 \cdot 2{,}0 = 0{,}016 \quad n_A = 0{,}524$
$u_a = 66{,}2 \quad u_b = 110 \quad \mu = 147{,}6 \quad v_S = 134$

Es ergibt sich $s_a \cdot v_{S_a} = 0{,}68$, mithin $s = 0{,}047$, $s_a = 0{,}028$ und also $v_{S_a} = 29$. Dies dürfte wohl erheblich zu klein sein. Wir haben die Ursache in der Kleinheit und großen Fehlerhaftigkeit des Produktes $s_a \cdot v_{S_a}$ zu suchen.

Doch schien es mir von Wichtigkeit auf diesen vielleicht in günstigeren Fällen verwertbaren Ansatz hinzuweisen[1]).

Zusammenfassung.

1. Aus Messungen von Gefrierpunktserniedrigungen und Konzentrationsspannungen von $TlNO_3$ wurde abgeleitet, daß dieses Salz merkliche Mengen von $Tl_2^{\cdot\cdot}$-Ionen enthält. In quantitativer Übereinstimmung mit unabhängigen Berechnungen auf Grund der Leitfähigkeit ergab sich Erfüllung des Ostwaldschen Dissoziationsgesetzes für alle auftretenden Ionengleichgewichte, so daß wiederum die Gültigkeit der Grenzgesetze für mäßig verdünnte Lösungen erwiesen ist, für den Fall, daß die chemischen Komplikationen, von denen neuere Theorien abzusehen pflegen, sachgemäß berücksichtigt werden.

2. Die Kenntnis des Komplexgleichgewichtes $2\,Tl^{\cdot} = Tl_2^{\cdot\cdot}$ erlaubte eine Neuberechnung und Verbesserung der früher an Thallosulfat gefundenen Ergebnisse, im besonderen den Nachweis, daß die Beweglichkeit des Ions $TlSO_4'$ nicht ungewöhnlich groß, sondern von normalem Betrage ist.

Leipzig, September 1922.

Nachschrift.

In privater Diskussion über die vorstehende Mitteilung ist mir noch die Frage gestellt worden, wie meine Ergebnisse sich zu der Ansicht von der vollständigen Dissoziation der starken Elektrolyte und speziell zu der von Ghosh vorgeschlagenen Hypothese verhalten. Das diese Hypothese, wie auch in anderen Fällen, hier versagt, geht aus den beispielsweise folgenden Berechnungen der Leitfähigkeit hervor.

Nach Ghosh soll zwischen Leitfähigkeit und Konzentration bei zwei Konzentrationen die Beziehung bestehen

$$\sqrt[3]{C_1} - \sqrt[3]{C_2} = A \cdot \log \frac{\mu_2}{\mu_1},$$

wo der Koeffizient A für binäre Salze und Verwendung dekadischer Logarithmen den Wert

[1]) Z. phys. Chem., **96**, (1920) S. 391, Tabelle 3.

[1]) Über die weitere Bearbeitung, besonders mit Rücksicht auf die früher behandelten anderen Salze wie Na_2SO_4, wird später berichtet werden.

1,638 bei 18° hat. Nach Kohlrauschs Messungen erhalten wir, wenn stets $C_1 = 0{,}01$ gesetzt wird,

C	$\mu_{gef.}$	$\mu_{ber.}$	$\mu'_{ber.}$
0,1	101,2	83,5	101,6
0,01	118,4	—	—
0,001	124,7	139,2	126,9
0,0001	126,6	150,5	131,9
0	127,8	161,5	135,1

Ein so eklatanter Widerspruch verlangt entweder völliges Aufgeben der theoretischen Grundanschauung oder Einführung von Zusatzhypothesen. Da in der Abhandlung von Ghosh dieses Auskunftsmittel gleichfalls ausgiebig verwendet wird, so wollen wir ebenso eine Hilfsannahme chemischer Art machen und die Dissoziation des Thallonitrates wie folgt schreiben:

$$(Tl)_2(NO_3)_2 = (Tl_2)^{\cdot\cdot} + 2\,NO_3{}'.$$

Dann muß $A = 3{,}782$ sein, und es resultieren die Zahlen unter $\mu'_{ber.}$ der obigen Tabelle. Die Diskrepanz überschreitet zwar auch jetzt noch weit das zulässige Maß, ist aber doch viel geringer geworden. Man dürfte deshalb vielleicht hoffen, mit Hilfsannahmen chemisch-konstitutiver Art die Theorie von Ghosh doch noch den Tatsachen anpassen zu können. Dazu ist aber prinzipiell zu bemerken, daß dies gerade solche Annahmen sind, wie sie von mir und anderen im Rahmen der sogenannten „klassischen" Anschauung benutzt worden sind. Damit wäre also ein Fortschritt gegen diese nicht gewonnen.

Ganz allgemein scheint mir zwischen dem von mir angestrebten Ausbau der „klassischen" Dissoziationslehre und der Hypothese völliger Dissoziation unter Einführung von „interionischen Kräften", die von Milner, Bjerrum und anderen nicht in der Bedenken erregenden Weise vertreten wird, wie dies von Ghosh geschieht, folgende Beziehung zu bestehen. Entweder wird angenommen, daß nur Ionen vorhanden sind, welche durch elektrostatische Kräfte über merkliche Distanzen einander beeinflussen, und man hat die hierfür geltende Kräftefunktion zu suchen. Daß dies schon gelungen sei oder daß es überhaupt mittels einer rein kolligativen Beziehung je gelingen werde, kann wohl kaum behauptet werden. Versucht man andererseits mit der Annahme des Auftretens komplexer Konstitution und konzentrationsvariabler Dissoziation auszukommen, so bedeutet dies, daß die Teilchen durch irgendwelche Kräfte in äußerst geringer Entfernung voneinander zusammengehalten sind, daß diese Kräfte dann aber nach außen nicht wirksam werden und also die bekannten Grenzgesetze der Lösungen anwendbar sind. (Ein Kompromiß erkennen wir in der Dissoziationsformel von Kraus und Bray[1].) Der Fall scheint mir in sehr enger Analogie zu der Theorie der Flüssigkeiten und komprimierten Gase zu stehen, welche im Anschlusse an van der Waals auf der Anschauung von über relativ große Entfernungen wirkenden Anziehungskräften aufgebaut wird, während andere eine sehr enge Zusammenlagerung von Molekeln und Regelung des Gleichgewichtes durch die Gasgrenzgesetze annehmen. Welche Auffassung man wählen soll, ist hier wie dort eine Frage der wissenschaftlichen Ökonomie[2].

[1]) Am. Soc. **35**, 1315 (1913).
[2]) Vgl. Drucker, Molekularkinetik und Molarassoziation, Leipzig 1913; ferner Beckmann u. Liesche, Ph.Ch. **98**, 444 (1921).

Privatdozent Dr. H. Remy, Göttingen:

ÜBER DIE ABSORPTION DER BEI CHEMISCHEN REAKTIONEN AUFTRETENDEN NEBEL.

Bei manchen chemischen Umsetzungen werden die Reaktionsprodukte in Form von durch Wasser schwer absorbierbaren Nebeln erhalten. Beispielsweise kann man die bei der Vereinigung von gasförmigem Ammoniak und Chlorwasserstoff auftretenden Salmiaknebel durch zahlreiche Waschflaschen mit Wasser leiten, ohne daß sich ihre Dichtigkeit erheblich verringert. Nicht nur Stoffe mit negativer Lösungswärme, wie das Ammonchlorid, verhalten sich so, sondern auch Stoffe mit positiver Lösungswärme. So hat sich beispielsweise in der Technik Wasser als ein ungeeignetes Absorptionsmittel für das nach dem Kontaktverfahren erzeugte Schwefeltrioxyd erwiesen, obgleich dieser Stoff eine sehr hohe positive Lösungswärme besitzt. Als Absorptionsmittel für Schwefeltrioxyd benutzt man daher in der Technik bekanntlich ca. 98 %ige Schwefelsäure.

Erklärungen für dieses eigentümliche Verhalten speziell des im Kontaktofen erzeugten Schwefeltrioxyds: durch hochkonzentrierte Schwefelsäure absorbiert zu werden, durch Wasser dagegen in beträchtlichen Mengen in Form von Nebeln hindurchzugehen, sind bereits früher aufgestellt worden. Sie widersprechen sich zum Teil. So führt Sackur[1]) (1902) die Erscheinung auf Polymerisation des SO_3 zu S_2O_6 unter Einwirkung von Wasserdampf zurück, während sich Küster[2]) den Vorgang von einer Polymerisation oder sonstigen chemischen Prozessen unabhängig denkt und das Durchtreten der vom Schwefeltrioxyd gebildeten Nebel durch Wasser zu dem Durchtreten anderer Nebel durch wäßrige Lösungen in Analogie stellt. Experimentelle Belege sind bisher weder für die eine noch für die andere Auffassung geliefert worden, obgleich die von Küster vertretene Ansicht, die Prüfung nahe legen mußte, ob denn **alle** nebel-

[1]) O. Sackur, Z.El.Ch. **8**, 81 (1902).
[2]) F. W. Küster, Z.a.Ch. **42**, 458f (1904).

bildenden Stoffe ebenso wie das Schwefeltrioxyd durch ihre hochkonzentrierten besser als durch ihre verdünnten Lösungen bzw. durch Wasser aufgenommen würden. — Ich hielt das hier vorliegende Problem für wichtig genug, um es einer eingehenderen experimentellen Bearbeitung zu unterziehen, die ich in Gemeinschaft mit Herrn W. Claus durchgeführt habe. Abgesehen von der technischen Bedeutung, die die Kenntnis der allgemeinen Gesetze, nach denen die Absorption der zur Nebelbildung neigenden Stoffe erfolgt, jetzt oder in Zukunft haben kann, liegt hier auch vom wissenschaftlichen Standpunkte noch ein Gebiet offen, dessen Bearbeitung manche interessante Fragestellung zu gestatten scheint.

Zunächst haben wir, zur Beantwortung der Frage, ob es eine allgemeine Eigenschaft der bei chemischen Reaktionen auftretenden Nebel ist, durch hochkonzentrierte Lösungen bzw. durch Lösungen von geringem Dampfdruck besser absorbiert zu werden als durch reines Wasser, messende Versuche mit Salmiaknebeln angestellt. Die Menge des nicht absorbierten Anteils der Nebel wurde dabei in der Weise bestimmt, daß die Nebel nach dem Passieren der die Absorptionsflüssigkeit enthaltenden Waschflasche in ein zylindrisches Glasgefäß geleitet wurden, in welchem sie sich absetzen konnten. Der Boden des Gefäßes war mit Leitfähigkeitswasser bedeckt, und auch die Wände desselben wurden mit solchem abgespült. Aus der Leitfähigkeitszunahme des Wassers wurde die von diesem aufgenommene Substanzmenge ermittelt. Es ergab sich dabei, daß reines Wasser in der üblichen Weise erzeugte Salmiaknebel zweifellos wesentlich besser absorbiert als eine nahezu gesättigte Ammonchloridlösung (siehe Tabelle 1). Weniger konzentrierte Lösungen nehmen eine Mittelstellung ein.

Tabelle 1.
Absorption von Salmiaknebeln durch Wasser und durch nahezu gesättigte Ammonchloridlösung
bei verschiedener Dichtigkeit und Strömungsgeschwindigkeit der Nebel. (Die nebeneinander stehenden Zahlen beziehen sich jeweils auf gleiche Dichtigkeit und Strömungsgeschwindigkeit.)

Durch Wasser absorbiert	Durch Ammonchloridlösung absorbiert
93,7 %	73,2 %
84,8 %	81,5 %
92,8 %	78,7 %
86,4 %	66,5 %
67,0 %	41,6 %
71,5 %*)	71,2 %*)
80,3 %	74,1 %
72,1 %	67,2 %

*) In diesem Falle handelte es sich um besonders konzentrierte Nebel.

Macht man den gleichen Versuch mit den Nebeln, die man von rauchender Schwefelsäure abblasen kann, so erhält man dasselbe Relultat (siehe Tabelle 2). Dem Augenschein nach sollte man freilich hier ein ganz anderes Ergebnis vermuten; denn die aus der rauchenden Schwefelsäure abgeblasenen Nebel verschwinden beim Durchleiten durch mehrere Waschflaschen mit Wasser noch nicht, während Durchleiten durch eine Waschflasche mit 98 %iger Schwefelsäure genügt, um diese Nebel völlig zum Verschwinden zu bringen. Die Messung der hindurchgegangenen Mengen mittels der Leitfähigkeitsmethode zeigt jedoch, daß von der konz. Schwefelsäure die Nebel keineswegs völlig absorbiert, sondern nur unsichtbar gemacht werden. Man kann dies auch dadurch demonstrieren, daß man die Nebel nach dem Passieren durch die Schwefelsäure wieder durch Wasser schickt. Dadurch werden sie wieder in fast der alten Stärke sichtbar. Die Tabelle 2 erweist deutlich, daß auch diese Nebel durch Wasser besser als durch 98 %ige Schwefelsäure absorbiert werden.

Tabelle 2.
Absorption von aus rauchender Schwefelsäure abgeblasenen Nebeln.

Durch Wasser absorbiert	Durch 98 %ige Schwefelsäure absorbiert
90,7 %	73,9 %
94,8 %	60,5 %
95,5 %	35,2 %
95,7 %	79,7 %
84,2 %	46,9 %

Bei der Absorption des technisch im Kontaktofen erzeugten Schwefeltrioxyds liegen aber die Verhältnisse ganz anders. Bei unseren Versuchen mit nach dem Kontaktverfahren erzeugtem Schwefeltrioxyd erhielten wir unter den gleichen Versuchsbedingungen wie früher eine praktisch vollkommene Absorption bereits bei Verwendung einer Waschflasche mit 98 %iger Schwefelsäure, also eine wesentlich bessere Absorption als durch Wasser — freilich nur dann, wenn die im Kontaktofen zur Vereinigung gebrachten Gase getrocknet waren[1]). Wurde jedoch in die Leitung vor die Absorptionsflasche auch nur ein Tropfen Wasser gebracht, so kehrten sich sofort die Verhältnisse um.

Wir gingen nun dazu über, die Absorption von scharf getrockneten Salmiaknebeln zu untersuchen. Diese stellt man her entweder durch Überleiten feuchter Salmiaknebel über langausgedehnte Schichten von Phosphorpentoxyd oder durch Erhitzen von trockenem festen Salmiak in

[1]) Absolut trocken dürfen natürlich diese Gase nicht sein, da ja die Anwesenheit von etwas Wasserdampf für den Kontaktprozeß erforderlich ist.



einem scharf getrockneten Luftstrom. Auch hier zeigte sich bei geeigneter Versuchsanordung[1]) fast restloses Zurückhalten durch nahezu gesättigte Ammonchloridlösung, während vom Wasser erhebliche Mengen hindurchgelassen wurden.

Es besteht danach ein wesentlicher Unterschied hinsichtlich der Absorptionsbedingungen für feuchte und trockene Nebel. Feuchte Nebel werden am besten durch reines Wasser aufgenommen, während die bessere Absorbierbarkeit durch nahezu gesättigte Lösungen (bzw. durch Lösungen von geringem Dampfdruck) eine allgemeine Eigenschaft der trockenen Nebel zu sein scheint. Außer beim Ammoniumchlorid (L.-W. = — 3,84 cal) und beim Schwefeltrioxyd (L.-W. = + 37,3 cal) wurde die gleiche Gesetzmäßigkeit auch beim Phosphorpentoxyd (L.-W. = + 37,8 cal) und beim Natriumsuperoxyd und ferner noch bei einem weiteren Stoff mit negativer Lösungswärme, dem Ammoniumsulfat (L.-W. = — 2,37 cal) konstatiert. Trockene, im feuchten Zustand nebelbildende Gase (Chlorwasserstoff) verhalten sich dagegen ganz anders.

Über die Gesetzmäßigkeiten, die für die Größe der Tröpfchen, aus denen die feuchten Nebel bestehen, maßgebend sind, hat vor einigen Jahren an dieser Stelle V. Rothmund[2]) berichtet. Die von ihm mitgeteilten Resultate bedürfen in einem Punkt der Berichtigung. Die Fallgeschwindigkeit der Nebelteilchen nämlich schwankt nicht im Anfang um einen Mittelwert, wie Rothmund angibt, sondern sie nimmt anfangs beständig zu, wobei gleichzeitig die Nebel mehr und mehr durchsichtiger werden; erst nach mehreren Minuten, in einem Zeitinterwall, in dem Rothmund keine Messungen mehr ausgeführt hat, ist sie konstant und zwar bedeutend größer, als sie von Rothmund gefunden wurde, während ich für ihren Anfangswert die von diesem Forscher mitgeteilten Daten im ganzen bestätigen konnte. Die Zunahme der Fallgeschwindigkeit der Nebelteilchen ist auf eine Agglomeration derselben zurückzuführen. Es ist von Interesse, daß dieselbe in verhältnismäßig kurzer Zeit zu Teilchen führt, die ihre Größe nunmehr während relativ langer Zeiträume (Beobachtungszeit bis zu 25 Minuten) nicht weiter ändern. Dies erinnert an gewisse Agglomerationsvorgänge bei Kolloiden in wäßrigen und anderen Lösungen.

[1]) Näheres siehe in der Dissertation von W. Claus.

[2]) XXIII. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft, Z.El.Ch. 23, 170 (1917).

Über die charakteristischen Unterschiede zwischen den feuchten und trockenen Nebeln gibt Tabelle 3 eine kurze Übersicht. Da die trockenen Nebel ihrer Teilchengröße nach noch zu den Kolloiden gerechnet werden können (wenngleich sie hart an der oberen Grenze des Gebiets der Kolloide liegen), lassen sie sich auch als „kolloidale Stäube" bezeichnen.

Tabelle 3.

Nebel	Kolloidale Stäube
feucht	trocken
sichtbar	fast unsichtbar
werden am besten von Wasser absorbiert, werden durch scharfe Trocknung unsichtbar	werden am besten von ihren konzentrierten Lösungen absorbiert, bilden mit Wasser Nebel
Teilchendurchmesser ca. 10^{-4} cm	Teilchendurchmesser ca. 10^{-6} cm

Bezüglich der eingangs erwähnten von Sackur und von Küster für die Absorption des Schwefeltrioxyds aufgestellten Theorien läßt sich sagen, daß durch die vorliegenden Untersuchungen die Küstersche Anschauung insofern als richtig nachgewiesen ist, als tatsächlich die bessere Absorbierbarkeit durch ihre hochkonzentrierte wäßrige Lösung (bzw. durch die hochkonzentrierte Lösung ihres Reaktionsprodukts mit Wasser) gegenüber der durch reines Wasser nicht eine Eigentümlichkeit der Schwefeltrioxydnebel ist sondern eine Eigenschaft, die allen trockenen Nebeln (bzw. kolloidalen Stäuben) zukommt. Dies schließt freilich nicht aus, daß die von Sackur hervorgehobene Polymerisation des SO_3 zu S_2O_6 unter dem Einfluß von Feuchtigkeit das Phänomen gerade in dem Falle des Schwefeltrioxyds mit besonderer Deutlichkeit in Erscheinung treten läßt.

Privatdozent Dr. Franz Hein-Leipzig.

ÜBER DIE SALZNATUR DES NATRIUMÄTHYLS; INDIREKTE ELEKTROLYSE DES ZINKÄTHYLS.

(Labor. f. angew. Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.)

Hochgeehrte Versammlung!

Zwei Momente sind es im wesentlichen, die mich zu der Auffassung geführt haben, daß die Alkylderivate der stark elektropositiven Metalle salzartige Gebilde sein müssen.

Zuerst sind da die Verdrängungsreaktionen zu nennen, die es gestatten, die Alkylverbindungen unedler Metalle durch Einwirkung dieser Metalle selbst auf Organoderivate edlerer Metalle darzustellen z. B. $2\,Na + Hg(C_2H_5)_2 \rightarrow Hg + 2\,NaC_2H_5$

eine Reaktion, die von Schlenk[1]) zur Reindarstellung der Alkalimetallalkyle angewandt wurde.

Die Reihenfolge der Metalle bezüglich dieser Verdrängbarkeit in ihren echten organischen Verbindungen erinnert uns sehr an die Spannungsreihe, was auch schon von Hilpert und Grüttner[2]) anläßlich einer näheren Untersuchung dieser Reaktion an Metallphenylen ausgesprochen wurde. Indessen haben diese Forscher es seinerzeit ausdrücklich abgelehnt, jene Verdrängungsreaktionen, als elektrochemische Vorgänge aufzufassen.

Von Bedeutung war für meine Überlegung ferner die Analogie der Metallalkyle mit den Metallhydriden, die sowohl im chemischen wie auch im physikalischen Verhalten zutage tritt und außerdem ja schon formal besteht, insofern man die Hydride als die Anfangsglieder der homologen Metallalkylreihen betrachten kann.

Der Vergleich zeigt auf der einen Seite die festen, nichtflüchtigen, mit Wasser z. B. äußerst energisch reagierenden Alkalimetallalkyle und -hydride, auf der anderen Seite die flussigen destillierbaren bzw. gasförmigen Alkyl- bzw. Wasserstoffderivate der elektronegativeren Metalle, die z. T. mit Wasser gar nicht reagieren[3]).

Nun ist bekanntlich von Nernst und Moers[4]) vor 2 Jahren der Salzcharakter der Alkalihydride am Lithiumhydrid einwandfrei festgestellt worden; es lag also nach obigem sehr nahe, auch bei den Alkylderivaten der Alkali-Metalle polare, d. h. Salznatur anzunehmen, und ich glaubte diese Annahme am besten durch den Nachweis stützen zu können, daß die Alkalimetallalkyle wie das Lithiumhydrid unter geeigneten Bedingungen ebenfalls den elektrischen Strom leiten und sich elektrolysieren lassen.

Zum Gegenstand meiner Untersuchungen wählte ich aus verschiedenen Gründen das Natriumäthyl. Diese von Schlenk zuerst beschriebene Verbindung ist nicht schmelzbar; schon vorher tritt Zersetzung ein. Schmelzelektrolyse kam also nicht in Frage. Des weitern ist sie in allen üblichen indifferenten[5]) Medien unlöslich. Zu Hilfe kamen mir nun die Angaben Wanklyns[6]), demzufolge das Natrium wie die übrigen Alkalimetalle aus Zinkäthyl das Zink nur partiell fällt und dabei eine leicht schmelzbare Verbindung $NaC_2H_5 . Zn(C_2H_5)_2$ (Smp. 27°) liefert, die auch schon bei etwas niedrigerer Temperatur, wie ich feststellen konnte, durch wenig überschüssiges Zinkäthyl verflüssigt wird, sich aber mit einem weiteren Überschuß desselben nicht mehr mischt.

[1]) B. 50, 262 ff. (1917).
[2]) B. 46, 1675 (1913).
[3]) Vgl. auch die Einteilung der Hydride nach Paneth, B. 53, 1710 (1920).
[4]) Z.El.Ch. 26, 323 (1920) u. Z. anorg. Ch. 113, 179.
[5]) Nur solche kamen bei der enormen Reaktionsfähigkeit und Empfindlichkeit des Natriumäthyls überhaupt in Frage.
[6]) A. 108, 67 (1858).

Diese außerordentlich selbstentzündliche Lösung, die nur unter völlig trocknem und gänzlich von Sauerstoff und andren nicht ganz indifferenten Gasspuren befreitem Stickstoff[1]) untersucht werden konnte, prüfte ich nun auf ihr Verhalten zum elektrischen Strom, was ich um so unbedenklicher tun konnte, als ich vorher festgestellt hatte, daß das reine Zinkäthyl selbst einen sehr schlechten Leiter abgibt; selbst bei Spannungen bis 110 Volt war bei einem Elektrodenabstand von weniger als 1 mm und einer großen Elektrodenoberfläche (2—3 qcm) keine Veränderung wahrzunehmen bzw. Stromdurchgang zu konstatieren. Versuche, den spezifischen Widerstand zu ermitteln, ließen mich bei den mir zur Verfügung stehenden Apparaten nur erkennen, daß dieser noch viel größer als der des reinsten Wassers sein müsse, wahrscheinlich sogar größer als 10^9 Ohm.

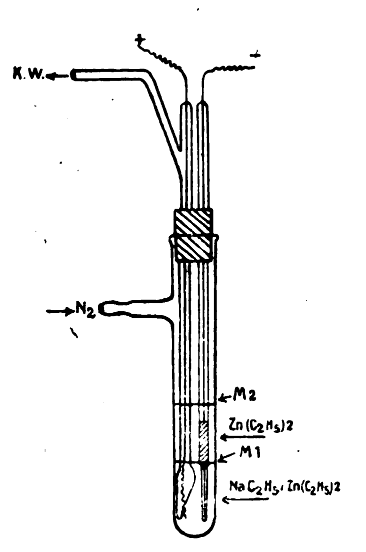
Ganz anders verhielt sich die Natriumäthyl-Lösung. Schon bei Spannungen weit unter 1 Volt war Stromdurchgang festzustellen und ließ sich zinkartige Verfärbung der Kathode (der Billigkeit und auch des besseren Erkennens halber hatte ich Kupferelektroden gewählt), an der Anode Entwicklung von Gasbläschen erkennen. Bei Spannung über 4 Volt wurde die Gasentwicklung fast stürmisch und an der Kathode begannen metallgraue schwammige Gebilde schnell nach der Anode hin zu wachsen. Die Stromstärke betrug bei 3,3 Volt, bei einer Elektrodenoberfläche von etwa 1 qcm und einem Abstand von ca. 0,4 cm 0,07 Ampere. Der kathodische Niederschlag erwies sich wie zu erwarten als Zink, das Anodengas war mit leuchtender Flamme brennbar.

Die Messung des Leitvermögens bei 25° in einer Pipettenelektrode nach der üblichen Kompensationsmethode ergab für die spez. Leitfähigkeit $\varkappa$ den Wert 0,01082 reziproke Ohm; diese ist also annähernd so groß wie die einer $^{n}/_{10}$-Chlorkaliumlösung bei derselben Temperatur ($\varkappa_{ku} = 0{,}01289$). Die gemessene Lösung war übrigens mit einer Schicht von überschüssigem Zinkäthyl im Gleichgewicht und somit gut definiert; ihr Na-Gehalt betrug im Mittel 9,3 %, d. h. auf 2 Mol NaC_2H_5 kamen ungefähr 3 Mol $Zn(C_2H_5)_2$.

Ich befaßte mich dann noch etwas eingehender mit den Elektrolysenprodukten (App. vgl. Fig.); wie schon gesagt, bestand der Kathodenbeschlag, der übrigens bei schwachem Strom sehr schön ausfiel, aus Zink, was einwandfrei festgestellt wurde und nicht weiter verwunderlich ist. Ich brauche ja nur daran zu erinnern, daß z. B. bei der Elektrolyse von Natriumzinkat kathodisch auch nicht Na, sondern Zn abgeschieden wird; auch bei der Elektrolyse der Natriumäthyl-Zinkäthyl-Lösung gilt also, daß bei nicht zu großer Stromdichte das Metall mit kleinerer Lösungstension entladen wird.

[1]) Bezügl. der Reinigung vgl. Moser, Reindarstellung von Gasen S. 78ff.





Apparat zur indirekten Elektrolyse des Zinkäthyls.

Bei normalem Verlauf der Elektrolyse hätte nun gemäß der Brutto-Gleichung $Zn(C_2H_5)_2 \rightarrow Zn + C_4H_{10}$ anodisch Butan entstehen müssen. Indessen scheint das nach meinen bisherigen Versuchen fast gar nicht gebildet zu werden, statt dessen aber eine Reihe verschiedener Kohlenwasserstoffe, von denen ich bisher zwei mit ziemlicher Sicherheit ermitteln konnte, nämlich Äthan und Äthylen, welche ca. 82% des entwickelten Gases repräsentierten und etwa nach der Gleichung $2\,C_2H_5' + 2^{(+)} \rightarrow 2\,C_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + C_2H_6$ entstanden sein könnten; hierfür spricht auch die Beobachtung, daß diese beiden Gase ziemlich zu gleichen Raumteilen (39 u. 43%) in dem Anodengas enthalten sind.

Diese Bildung von Äthan und Äthylen statt Butan ist übrigens schon oft da beobachtet worden, wo man ein intermediäres Auftreten freier Äthylgruppen anzunehmen hat; so erhielt z. B. Schorigin[1]) beim Erhitzen von Natrium-Äthyl neben Natrium fast quantitativ Äthan und Äthylen, desgl. bei der Einwirkung des Natrium-Äthyls auf Äthyläther bei Zimmertemperatur. Es entspricht das der von Wieland[2]) zuerst in ihrer Allgemeinheit erkannten Disproportionierungstendenz wasserstoffhaltiger Radikale im statu nascendi. In unserem Fall kann man daher diese Erscheinung mit als ein recht sicheres Zeichen dafür ansehen, daß tatsächlich anodisch intermediär freie Alkylgruppen entstehen.

Das Restgas von etwa 18% scheint nach meinen bisherigen Feststellungen u. a. etwas Butan und daneben auch Wasserstoff zu enthalten. Auf jeden Fall erkennt man, daß auch hier an der Anode ziemlich verwickelte Sekundärreaktionen stattfinden, eine Erscheinung, die nicht weiter befremdlich ist, wenn wir daran denken, was für mannigfaltige und komplizierte Reaktionen beispielsweise bei der Elektrolyse von karbonsauren Salzen an der Anode auftreten. Es ist ferner zu bedenken, daß auch das Elektrodenmaterial von maßgebendem Einfluß sein kann wie sonst so oft und es sind auch dementsprechende Versuche vorgesehen.

Kurz zusammengefaßt haben die Versuche also ergeben:

1. Zinkäthyl ist ein sehr schlechter Leiter der Elektrizität.

2. Die Lösung von Natriumäthyl in Zinkäthyl verhält sich gegenüber dem elektrischen Strom wie eine typische Elektrolyt-Lösung, sie leitet fast so gut wie eine $n/_{10}$-KCl-Lösung und läßt sich bequem bei relativ niedrigen Spannungen elektrolysieren,

3. Im Endeffekt läuft der ganze Vorgang auf eine indirekte Elektrolyse des Zinkäthyls hinaus, was dadurch noch besonders veranschaulicht wird, daß beim Überschichten des Elektrolyten mit überschüssigem Zinkäthyl nur dieses bei längerer Elektrolysendauer abnimmt, die Quantität der darunter befindlichen Natrium-Äthyl-Lösung aber unverändert bleibt (in der Fig. würde also nur der Meniskus M_2 sinken, M_1 aber seine Lage beibehalten).

Bei Stromunterbrechung wurden übrigens Polarisationsspannungen bis 0,25 Volt beobachtet.

Ich glaube, durch diese Versuche die Salznatur des Natriumäthyls ziemlich wahrscheinlich gemacht zu haben, womit natürlich noch nicht gesagt ist, daß wir in der untersuchten Lösung nur $Na^{\cdot}$- und C_2H_5'-Ionen haben, so halte ich es z. B. nicht für ausgeschlossen, daß die Additionsverbindung $NaC_2H_5 \cdot Zn(C_2H_5)_2$ als komplexes Salz $Na[Zn(C_2H_5)_3]$ aufgefaßt und dann in jener Lösung auch komplexe Ionen angenommen werden könnten.

Eine Diskussion der Tatsache, daß hier wohl zum ersten Male ein typisches Alkylradikal als Ion in größerer Konzentration wahrscheinlich gemacht wird und daß zur Aufladung des Äthyls wie beim Wasserstoff erst die Partnerschaft mit einem stark elektropositiven Metall führt, sowie aller weiteren sich hieraus ergebenden theoretischen Schlüsse soll erst nach Ausdehnung der experimentellen Untersuchungen auf andere Alkali-Alkyle und an anderer Stelle erfolgen.

Zum Schluß sei noch die historische Bemerkung gestattet, daß Wanklyn die genannten Versuche zu Heidelberg im Laboratorium von Robert Bunsen ausgeführt hat.

---

[1]) B **43**, 1931 (1910).
[2]) A. **381**, 202 (1911) u. B. **55**, 1819.

Herren Robert Schwarz und Max Klingenfuß:

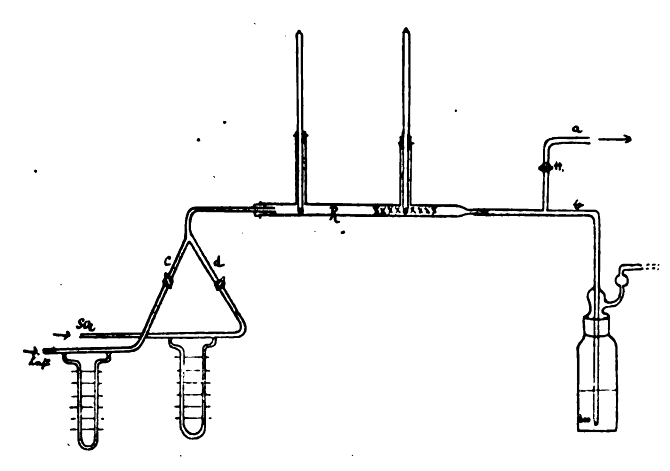
ÜBER DIE AKTIVIERUNG VON KONTAKT-PLATIN DURCH RÖNTGENSTRAHLEN.

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung[1]) war gezeigt worden, daß Röntgenstrahlen auf kolloides Platin und auf Katalase eine lähmende Wirkung in Betreff ihrer Wirksamkeit bei der Hydroperoxydkatalyse ausüben. Um dem Wesen des Effektes näher zu kommen, wurden nunmehr Versuche darüben angestellt, wie nicht im wäßrigen Medium befindliches Platinschwarz, das als Kontaktsubstanz irgendeines chemischen Prozesses dient, beeinflußt werden würde.

Als ein verhältnismäßig leicht durchzuführender Vorgang wurde das Schwefelsäure-Kontaktverfahren gewählt.

1. Apparatur.

Die Versuchsanordnung ist in Fig. 1 schematisch dargestellt. In der Röhre *R* aus schwerschmelzendem



Glase befindet sich der Platinasbest-Kontakt mit 10% Pt im Asbest, bereitet nach der Vorschrift von Warren[2]). Zwei durch seitliche Ansatzrohre gasdicht eingeführte Thermometer gestatten die Messung der Temperatur vor und in der Kontaktmasse. Das am hinteren Ende ausgezogene Rohr ragt in das Ableitungsrohr hinein, um eine Umsetzung der SO_3-Dämpfe mit dem Verschluß zu verhindern. Dieses Rohr gabelt sich in zwei Wege, *a* führt zum Abzug, *b* in die Absorptionsgefäße, 4 Waschflaschen, die mit etwa 35%iger, auf -10^0 gekühlter Kalilauge gefüllt sind. Das SO_2 entströmt einer Bombe, geht, um sich mit Wasserdampf zu beladen, durch eine Waschflasche mit Wasser und tritt nach Passieren eines Strömungsmessers durch *c* in die Kontaktröhre. Die Luft, einem Gasometer entnommen, wird durch einen Chlorcalciumturm getrocknet, ebenfalls durch einen Strömungsmesser geleitet und durch *b* weitergeführt. Die Strömungsmesser werden in der Weise geeicht, daß das Verhältnis der Strömungsgeschwindigkeiten SO_2 : Luft sich wie 4 : 30 verhält. Es passieren in 15 Minuten 225 bis 230 ccm SO_2 und 1680 bis 1700 ccm Luft.

2. Gang der Versuche.

Das Rohr *R* wird im trockenen Luftstrom auf die gewählte Temperatur (260 bzw. 400⁰) erhitzt, dann SO_2 zugeleitet, die Strömungsgeschwindigkeit reguliert und das Gas durch *a* abgeleitet. Nach 5 Min. wird Hahn H_1 umgeschaltet und nunmehr das Gasgemisch genau 15 Min. unter Beobachtung der festgelegten Strömungsverhältnisse durch die Absorptionsvorlagen geleitet, sodann der SO_2-Strom abgestellt, weitere 5 Min. bei gleicher Temperatur Luft durchgeleitet und schließlich 10 Min. im Luftstrom erkalten lassen.

Der Inhalt der Waschflaschen (70 ccm) wird auf 500 ccm aufgefüllt und davon 50 ccm zur Analyse entnommen. Es wird 1. mit Oxalsäure die überschüssige KOH titriert, 2. das vorhandene Sulfit jodometrisch bestimmt. Hierzu werden in die Lösung 1 bis 2 g Natriumbicarbonat gegeben, dann ein Überschuß an $^n/_{10}$ Jodlösung zugesetzt und das unverbrauchte Jod mit $^n/_{10}$ Thiosulfat nach 15 Min. zurücktitriert[1]).

Bei den Bestrahlungsversuchen[2]) wird das Rohr *R* in einem Abstand von 15 cm von der Antikathode den ungefilterten Röntgenstrahlen einer Lilienfeld-Röhre (Wolfram-Antikathode, 18000 V, 8 mA) 2 Stunden ausgesetzt, während ein gereinigter, aber feuchter Luftstrom die Röhre durchstreicht. In anderen Versuchen (s. u.) würde dieser Luftstrom scharf getrocknet. Etwa nach Beendigung der Bestrahlung wurde das Rohr in die Apparatur eingebaut und nunmehr der Kontaktprozeß wie oben durchgeführt.

3. Versuchsergebnisse.

Führt man unter den oben angegebenen Verhältnissen den Kontaktprozeß bei 400⁰ durch, so erhält man, wie aus Tabelle 1 hervorgeht, eine durchschnittliche Ausbeute von 94,6% SO_3. Wurde der Kontakt vorher bestrahlt, so steigerte sich die Ausbeute bis auf durchschnittlich 95,9%. Wenngleich diese Erhöhung außerhalb der Fehlergrenze der Blindversuche liegt, so ist der Effekt doch nicht sehr stark hervortretend. Es wurde daher in einer weiteren Versuchsreihe die Temperatur auf 260⁰ erniedrigt, um so zu an sich kleineren SO_3-Mengen zu gelangen. Hier tritt denn auch, wie Tabelle 2 zeigt, die Aktivierung

1) B. 55, 1040 (1922).
2) C. I, 853 (1894.)

1) Rupp, B. 35, 3694 (1902).
2) Für die uns bereitwilligst zur Verfügung gestellte Röntgenapparatur sei auch an dieser Stelle Herrn Prof. W. Friedrich bestens gedankt.

des Platins viel deutlicher in Erscheinung. Die durchschnittliche Ausbeute am Blindversuch beträgt 35 %, nach Bestrahlung des Kontaktes wächst sie auf 51 %.

Die Veränderung, die der Kontakt durch die Bestrahlung erleidet, ist keine dauernde. Nach etwa 24 Stunden ist die Aktivierung aufgehoben. Die Verfolgung der Abklingungserscheinung (Tabelle 3) lehrte, daß nach etwa 7 Stunden der Wirkungswert des unbestrahlten Platins erreicht ist, dann aber unterschritten wird, d. h. nunmehr sich bis zu Ablauf der 12. Stunde eine Minderung der katalytischen Fähigkeiten bemerkbar macht. (27 % SO_3 gegenüber 35 %.) Diese Ermüdung wird im Verlaufe von weiteren 12 Stunden wieder ausgeglichen, worauf sich der Kontakt unverändert in alter Weise betätigt.

Einen Einblick in das Wesen des Aktivierungsvorgangs erhielten wir dadurch, daß wir die Versuchsbedingungen während der Bestrahlung des Platins veränderten.

Wurde das Platin im scharfgetrockneten Luftstrome zunächst eine Stunde auf 400° erhitzt, darauf erkalten gelassen und nun unter Ausschluß jeder Spur von Wasserdampf bestrahlt, so blieb der Effekt vollständig aus[1]) (Tabelle 2 Nr. 40 und 47). Dieser Befund deutet an, daß die Aktivierung des Platins auf einer reversiblen Zustandsänderung beruht, die durch das Wasser bedingt wird und vielleicht am besten als eine „Quellung" aufgefaßt werden kann.

Da der Kontaktprozeß nach Wieland in der Weise verläuft, daß aus Schwefeldioxyd und dem zur Reaktion unbedingt benötigten Wasser schweflige Säure entsteht, die dann durch Sauerstoff nach

$$H_2SO_3 + O = H_2O + SO_3$$

dehydriert wird, so wird die Reaktion an einem in bestimmter Weise mit Wasser durchsetzten Platinschwarz besonders leicht und lebhaft verlaufen können. Die Ermütung des Kontaktes wäre dann im Sinne dieser Annahme gleichbedeutend mit einer nachfolgenden „Entquellung" und dadurch verminderten Fähigkeit zur Hydratisierung des Schwefeldioxydes.

Man könnte schließlich auch annehmen, daß bei der Bestrahlung durch β-Strahlenemission das Wasser in seine Komponenten gespalten und darauf der Sauerstoff im Platin in einer besonders aktiven Form festgehalten würde. Dieser Erklärungsweise steht jedoch entgegen, daß eine Vorbehandlung des Kontaktes mit (allerdings molekularem) Sauerstoff oder auch Wasserstoff (vgl. Tabelle 2, Nr. 52 u. 53) ohne jeden Einfluß auf den Verlauf des Prozesses bleibt.

---

[1]) Die SO_3-Werte liegen hier etwas niedriger als beim Normalversuch und zeigen damit die Wichtigkeit des Wassers im Kontakt für den Verlauf des Kontaktprozesses.

Tabelle 1.

Temperatur 400°. Zeitdauer 15 Min. Strömungsverhältnis SO_2 : Luft = 4 : 30; es passieren ca. 205 bis 210 cm SO_2 und 1575 bis 1600 cm³ Luft. Absorptionslange: 70 ccm = 22,9 g KOH.

Versuchs Nr.	Gebundene KOH	n/10 Jodlösung	g Rest SO_2	Geb. Menge SO_3	% SO_3	% SO_2	Bemerkungen
15	0,954	7,85	0,021	0,649	95,4	4,6	
16	1,038	9,57	0,031	0,702	94,9	5,1	
17	1,024	9,57	0,031	0,692	94,7	5,3	
18	1,038	9,82	0,031	0,701	94,7	5,3	
19	1,122	7,85	0,021	0,769	**96,1**	3,9	Bestrahlt
20	1,038	12,76	0,040	0,689	93,1	6,9	20 Std. nach Bestrahlung
21	1,094	9,33	0,030	0,743	95,1	4,9	
22	1,066	8,35	0,027	0,729	**95,7**	4,3	Bestrahlt
23	1,122	13,50	6,045	0,746	93,3	6,7	20 Std. nach Bestrahlung
24	1,066	9,57	0,031	0,722	95,0	5,0	

Tabelle 2.

Temperatur 260°. Zeitdauer 15 Min.; es passieren 225 bis 230 cm³ SO_2 und 1680 bis 1700 cm³ Luft.

Versuchs Nr.	Gebundene KOH	n/10 Jodlösung	g Rest SO_2	Entstandene Menge SO_3	% SO_3	% SO_2	Bemerkungen
25	1,178	132,5	0,424	0,303	36,9	63,1	
26	1,178	144,3	0,462	0,269	31,3	68,7	
27	1,220	99,9	0,320	0,470	**54,0**	**46,0**	Bestrahlt
28	1,178	138,4	0,443	0,286	34,0	66,0	
29	1,150	133,5	0,427	0,286	35,0	65,0	
30	1,178	110,0	0,352	0,400	**48,0**	**52,0**	Bestrahlt
31	1,178	136,0	0,436	0,296	35,0	65.0	
32	1,207	143,4	0,459	0,287	33,5	66,5	
33	1,064	94,9	0,304	0,400	**51,4**	**48,6**	Bestrahlt
39	1,178	137,0	0,439	0,262	34,8	65,2	
40	1,234	147,7	0,472	0,289	32,9	67,1	2 Std. in trockener Luft bestrahlt
41	1,178	138,8	0,445	0,285	34,0	66,0	
44	1,066	121,3	0,389	0,275	36,0	64,0	
45	1,150	133,9	0,429	0,284	34,7	65,3	2 Std. reine feuchte Luft durchgeleitet
46	1,178	136,0	0,436	0,296	35,0	65,0	
47	1,234	144,5	0,463	0,302	34,2	65.8	2 Std. in trockener Luft bestrahlt
52	1,234	142,4	0,456	0,303	35,3	64,7	2 Std. reinen, feuchten Wasserstoff durchgeleitet
53	1,178	135,4	0,433	0,298	35,4	64,6	2 Std. Sauerstoff durchgeleitet

Tabelle 3.

Untersuchung der Abklingung und Ermüdung. Versuchsbedingungen wie bei Tabelle 2.

Nr.	Zeit nach Bestrahlung in Stunden	Gebundene KOH	n/10 Jodlösung	Rest SO_2	Entstandene Menge SO_3	% SO_3	% SO_2	
33	0	1,094	94,9	0,304	0,400	51,4	48,6	Reihe A
34	2	1,094	98,1	0,314	0,388	49,8	50,2	
35	4	1,122	102,3	0,327	0,391	48,8	51,2	
36	6	1,155	130,8	0,419	0,300	36,5	63,5	
37	8	1,122	136,1	0,436	0,256	32,0	68,0	
38	12	1,122	144,5	0,463	0,221	27,7	72,3	
48	0	1,178	103,3	0,331	0,427	50,8	49,2	Reihe B
49	4	1,178	110,2	0,353	0,399	57,5	52,5	
50	8	1,150	141,4	0,453	0,235	31,0	69,0	
51	12	1,178	153,3	0,491	0,227	27,0	73,0	

Herren C. Schall und W. Melzer:

ÜBER ANODISCHE REINDARSTELLUNG VON BLEITETRAACETAT (-PROPIONAT) UND SILBERDIACETAT:

Das von K. Elbs[1]) als Zwischenprodukt bei der Elektrolyse wäßriger Bleiacetatlösung angenommene Bleitetracetat ist bisher anodisch anscheinend noch nicht von Bleisuperoxyd frei und in einigermaßen erheblicher Ausbeute erhalten worden, auch fehlt unter den von K. Hopfgartner[2]) bestimmten Leitfähigkeiten von Acetaten in Essigsäure deren Bleisalz. Vom basischen Acetat freies, bei 204° schmelzendes, analysenreines essigsaures Blei (in folgendem als Salz C bezeichnet) wurde gewonnen durch Entwässern des kristallisierten i. Vak. über konz. H_2SO_4 und etwas KOH, Lösen in einem Überschuß von 99,4%iger Essigsäure[3]) und möglichster Abdestillation derselben bei 30 mm Dr. über P_2O_5, sowie Befreien von der noch anhaftenden durch Trocknen wie vorher. Auf Grund vierstündiger Schüttelversuche bei 20° (max. Abweich. untereinander 0,02 %) löste sich C in erwähnter Essigsäure 1,89 fach molar i. L. (krist. Bleiacetat + 3 aq. 3,64 fach). Die Essigsäure zeigte zwischen platinierten cm^2 (1 cm entf.) und blanken 4 cm^2 (0,25 cm entf.) Elektroden bei 18 und 25°, $x\,(\cdot 10^8) = 13$ und 20[4]). Von den in ihr gelösten Salzen weist folgende Tab. 1 die spezifischen ($\cdot 10^7$) die Äquivalentleitfähigkeiten $= \Delta$ und die Temperaturkoeffizienten = c; die entspr. Kurven der $\Delta_{25°}$ s. Fig. 1 mit derjenigen für K-Acetat zum Vergleich; für die x Fig. 1a. Das nicht völlig entwässerte Salz B der Tab. 1 enthielt neben verwitterten noch wenig unverwitterte Kristalle (lieferte 89,20 statt 93,20% $PbSO_4$) und gab wie die von Hopfgartner (l. c.) untersuchten, i. allg. durch Trocknen bei 150 bis 160° entwässerten Acetate (K, Li, Rb, Ba) ein in der Nähe norm. Lösung liegendes Maximum der Δ und daneben ein Minimum in verdünnterer, Werte i. d. Tab. 1 unterstrichen, während krist. Acetat + 3 aq. daselbst und Salz C nur ein solches Minimum aufweisen[1]), dagegen ansteigende Δ im Bereich der Normalität.

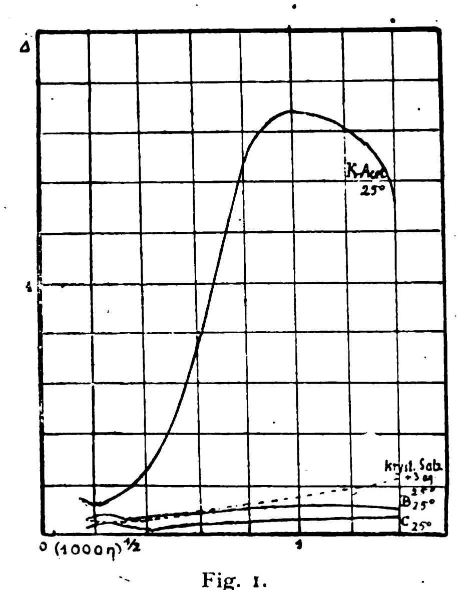


Fig. 1.

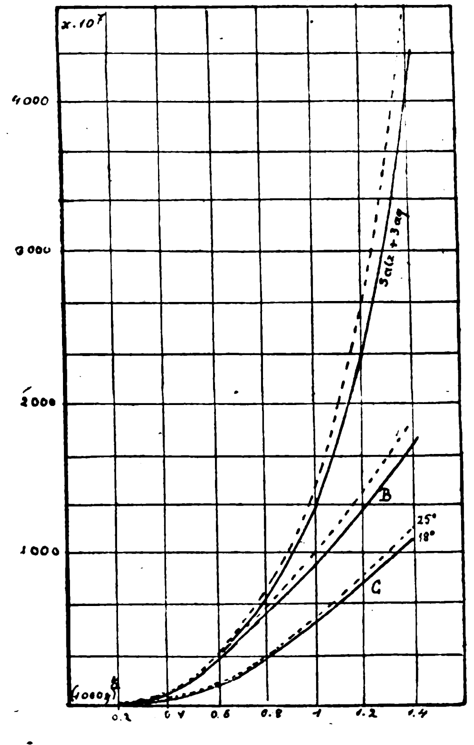


Fig. 1a.

Die folg. Elektrolysen wurden mit 110 Volt und vier in Serie vorgeschalteten Lampen betrieben, zunächst im offenen Apparat mit Kühlschlange und als Rührer eingerichteter Pt-Anode, eventuell noch mit einem eisgefüllten Röhrchen verbunden, auch erforderte der, selbst durch ein Tondiaphragma hindurchwachsende kathodische Bleibaum noch eine, die entstehenden Bleikristalle regelmäßig ab-

[1]) Z.El.CH. **3**, 70 (1896/97) und **6**, 46 (1899/1900), s. auch M. Le Blanc, l. c. 49, sowie E. Bauer, Dissert. Gießen 1897.

[2]) WiMonh. **33**, 123 (1912); **34**, 1313 (1913).

[3]) Durch Stehen über P_2O_5, Destillation, sowie dreimaliges Ausfrieren; titrimetrische Gehaltsbestimmung.

[4]) Die von Hopfgartner für K-Acetatlösungen benutzte ergab 23 und 26 und war 99,7%ig. Von den mehrfach gemessenen Werten der nachfolgenden Tab. 1 ist die Eigenleitfähigkeit der Säure abgezogen, die Temp. mit N-Thermometer ($^1/_{10}$°) eingestellt und sind die Konzentrationen durch Verdünnen bereitet.

[1]) Analog verhielt sich ein durch Erhitzen getrocknetes, aber unter opaleszenter Trübung sich lösendes Pb-Acetat. Möglicherweise spielt die Art eines nicht völlig normalen Entwässerungsvorganges bei dem Verhalten der Kurven eine Rolle.



schabende Vorrichtung, doch erhielt man mit dem bestleitenden kristallisierten Bleiacetat (40%ige Lösung in 98%igem Eisessig) ähnlich wie Bauer (l. c.) im günstigsten Falle einen hellbraunen, alsbald im PbO_2 übergehenden Niederschlag an der positiven Elektrode. Die beistehende Fig. 2 zeigt den endgültig angewandten geschlossenen Apparat, mit der, um ein als Kühler benutztes Reagensrohr mit Pt-Draht gewickelten Pt-Anode *A*[1]), deren Pt-Stiel durch das Rohr hindurchgeführt in Quecksilber (*H*) tauchte, zu welchem die von der positiven Stromquelle kommende Leitung *D* führte, Bleikathode (1600 cm^2) Tonzelle *T*, in Quecksilber laufender Rührer *R*, Thermometer und mit P_2O_5 verschlossenes Rohr zur Probeentnahme waren vorgesehen, nebst Schaber (s. o.) *S*.

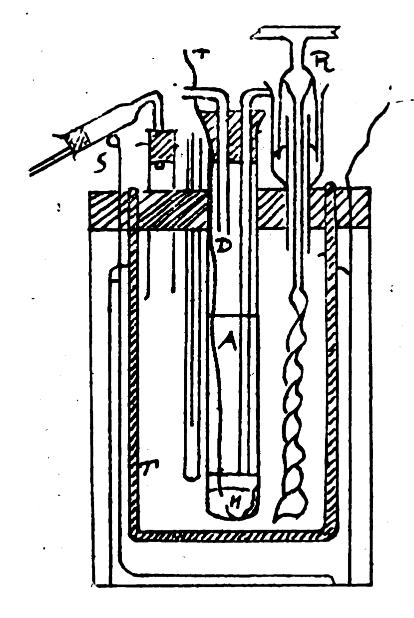


Fig. 2.

Auch in diesem Apparat führte die Anwendung von kristallisiertem Acetat in gesättigter und 30%iger Essigsäure (99,4%) bei 12 bis 18° und 0,1 bis 0,2 A nur zu zeitweiliger (i. Anfang) grauweißer, nach gereinigter Anode aber zunächst weißer Abscheidung. Namentlich zunehmende Stromdichte und Temperatur (gegen 0,45 A und 25°) steigern die kathodische Bleibaum- und anodische PbO_2-Bildung. Bei möglichst wasserfreien Materialien, d. h. Salz C in 99,4%igem Eisessig, ließ sich dagegen bei 65 g in 200 cm^3, oder in zweinorm. Lösung (12 bis 15°, 0,0025 bis 0,003 A, 95 V Klemmspannung) innerh. 10 oder 30 Min. an der Anode überhaupt nichts beobachten, außer an derselben eine Jodstärkereaktion der ungerührten Lösung, eine schwächere in ganzen Elektrolyden bei gerührter[2]).

Demnach mußte eine bestimmte Menge Wasser (OH-Ionen?) zu dauernder reichlicher Tetraacetatbildung notwendig sein, wie dies auch die folgende Tab. 2 bezeigt:

[Bei Anwendung von Bleianoden blieb die Tetraacetatbildung aus (vgl. aber bei Gegenwart von Natriumacetat Elbs und W. Rixon[1]).] Es gelang in einem Parallelversuch mit 1% H_2O-Gehalt des Eisessigs eine Stromausbeute von 84,3% zu erhalten unter Nichtberücksichtigung der sehr geringen im Elektrolyten sich lösenden Tetraacetatmenge und entsprechenden Isolierungsverluste[2]).

Doch erwies es sich zur bequemen Darstellung größerer Mengen notwendig, den schon von Bauer (l. c.) gebrauchten Natriumacetatzusatz zum Elektrolyten zu verwenden, der erstens die Stromstärke erhöht und zweitens die Löslichkeit des Tetraacetats[3]), wohl auch des Diacetats[4]); drittens, wie schon Elbs und Rixon (l. c) bemerkten, die Beschaffenheit des kathodisch abgeschiedenen Bleis vorteilhaft ändert. — In vierstündiger Elektrolyse schieden sich bei 85 g C in 230 cm^3 99,4%igen Eisessig (+ 2 g H_2O) + 37,5 g Natriumacetat siccum an der Anode (9,4 cm^2) 120 cm^3, 20 g Natriumacetat, 12 g C an der Kathode (70 cm^2), 3,5 g reines Tetraacetat ab, während in der Lösung 2,67 g (gemäß Titrierung, s. w. u.) verblieben, zusammen 6,17 g = 80,02% Stromausbeute (1,100 g Cu im Coulometer = 7,71 g Tetraacetat, J um 0,28 A, t um 35°, Klemmspannung um 75 V schwankend). Die Reinheit des Tetraacetats wurde stets durch Analyse geprüft[5]).

Bleitetrapropionat.

Mittelst eines in einem Kühlstutzen eingebauten U-Rohres gelang es, 8,5 g in 20 cm^3 wasserfreier, bei 140,5° (korr.) siedender Propionsäure gelöstes Bleipropionat[6]) + $3^1/_2$% Wasser auf 1 Grammol

---

[1]) Halb um das Reagensglas gelegt 9,8 cm^2, ganz um dasselbe 18,8 cm^2 einseitig.

[2]) Durch Hydrolyse ließ sich keine Braunfärbung der Lösung (PbO_2-Bildung) gegen einen weißen Hintergrund bemerken.

[1]) Z.El.Ch. 9, 267 (1903).

[2]) Ein Silbercoulometer 0,003 A im Durchschnitt angebend, schied stündlich 0,0121 g Ag ab, entsprechend 0,0248 g Tetraacetat nach der Gleichung $Pb(CH_3COO)_2 + 2\,CH_3COO' + 2\,F = Pb(CH_3COO)_4$. In gleicher Zeit gewinnbar, nach Entfernung von der Anode, Waschen, Vertreibung anhaftender Säure im Vak. über H_2SO_4 und etwas KOH 0,0209 g.

[3]) Analog S. 1 nahm reine Essigsäure 0,0412; 2,36% Na-Acetat haltende 0,0605 Mol pro l (26,86 g) auf.

[4]) Schon Na-Perchlorat wirkt auf dasselbe komplexbildend (R. Weinland, Z.a Ch. 84, 354 (1921) und würde dies die veränderte, kathod. Pb- und begünstigte Tetracetat-Bildung, z. B. durch den Komplex $Na_2/Pb(CH_3COO)_4$ erklären.

[5]) Z. B.: Für je 1,0000 g hydrolisiert, 90,15 cm^3 $^n/_{10}$ $Ba(OH)_2$ an Essigsäure = 54,09% ber. für $Pb(CH_3COO)_4$ 54,17%, aus PbO_2 gef. Pb = 46,61 ber. 46,77%; verbraucht auf JK-, evtl. mit PbJ_2 lösenden Aceton-Zusatz, 45,30 statt 45,45 cm^3 $^n/_{10}$ Thiosulfat (s. auch Elbs und R. Nübling, Z.El.Ch. 9, 781 (1903).

[6]) Kristallisiert durch starkes Eindunsten der Lösung und rasches Abkühlen.

desselben, + 2 g Natriumpropionat, mit 110 V 5 Min., bzw. $1^1/_2$ Std. lang zu elektrolysieren. Im ersten Fall (17^0 und 0,004 A) bedeckte sich die 6,16 cm^2 einseitig wirkende Pt-Anode mit weißem kristallinischem, auf H_2O-Zusatz sich braun färbenden Niederschlag im oberen Teil, unten fand sich PbO_2. Im zweiten Fall (5 bis 8^0, 0,02 A) dicht mit Bleitetrapropionatnadeln, die gegen Versuchsende eine PbO_2-Schicht überzog. Ausbeute sehr gering, 0,0534 g verbrauchten 2,12 statt berechnet 2,14 cm^3 $^n/_{10}$ Thiosulphat für mit Jodk. ausgeschiedenes Jod und zeigte sich auch die Substanz durch Vergleich identisch mit chemisch hergestellten, schon an feuchter Luft hydrolisierendem Pb-Tetrapropionat.

Silberdiacetat[1]).

Eine heiß gesättigte, mit $10^0/_0$ wasserfreiem Natriumacetat versetzte essigsaure Lösung diente zwischen Pt-Elektroden von 9,4 und 10,0 cm^2 einseitiger Oberfläche zu $^1/_2$ stündiger Elektrolyse, I = 0,4 A, t = 16^0, Klemmspannung 30 V. Bei lebhafter Rührung bleibt die Anode zunächst blank, sie überzieht sich dann mit einem dünnen weißen Häutchen, das im Verlauf des Versuchs sich dunkel färbte[1]). Nach 16 Min. trat Gasentwicklung an den Elektroden auf, doch war die typische Gelbfärbung der Lösung auf Jodk.-Stärke-Zusatz zu Beginn der Elektrolyse einer Bläuung gewichen (bei genügender Natriumacetatzugabe). Da erwähnte Gasentwicklung auf Mangel an dem nur wenig löslichen Silberacetat deutete, wurde wie nach Versuch 1 verfahren, nur unter möglichst lebhafter Rührung und reichlichem Zusatz überschüssigen, feinzerteilten, festen Silberacetats. Doch trat bei einstündiger Dauer, 0,1 A, 13 bis 23^0, 45 bis 40 V Klemmspannung nur schwarze anodische AgO-Abscheidung ein. Darauf wurde der Natriumacetatzusatz fortgelassen und innerhalb 2 Std. 15 Min. mit 0,002 A bei 16 bis 14^0, unter 112 bis 120 V Klemmspannung ein weißer, fest anhaftender, anodischer Niederschlag erhalten. Indessen nahm er nur im Anfang zu, nach bestimmter Zeit nicht mehr, so daß die erhaltenen Mengen sehr gering waren. Durch heißes Wasser trat Schwarzfärbung, d. h. Zerlegung in AgO und in Essigsäure ein, welches erstere mit konzentrierter Salpetersäure die bekannte braune, bei Erwärmen farblose Lösung bildete und Jodk.-Stärke bläute. Von drei unter

[1]) Durch Wechselzersetzung des Nitrats mit Na-Acetat, Auswaschen bis zum Verschwinden der HNO_3-Reaktion, Absaugen auf Ton und Trocknen im Vak. über P_2O_5 bis zur Gew.-Konst.

[1]) Bauer (l. c.) scheint bei seinen Versuchen analoger Art im günstigsten Falle nur einen solchen schwärzlichen AgO enthaltenden Niederschlag bekommen zu haben.

Tabelle 1.

	Salz C.					Kristallis. Salz + 3 aq.					Salz B.				
1000 η	x_{18^0}	x_{25^0}	Λ_{18^0}	Λ_{25^0}	c	x_{18^0}	x_{25^0}	Λ_{18^0}	Λ_{25^0}	c	x_{18^0}	x_{25^0}	Λ_{18^0}	Λ_{25^0}	c
2	1093,8	1188,6	0,05469	0,05943	0,01200	4422,0	4707,4	0,22110	0,23537	0,00922	1734,8	1882,6	0,08674	0,09413	0,01215
1	518,4	561,7	0,05184	0,05617	0,01193	1293,7	1377,4	0,12937	0,13774	0,00924	1010,8	1184,6	**0,10108**	**0,11816**	0,02457
$^1/_2$	210,6	227,6	0,04212	0,04552	0,01152	481,4	512,4	0,09628	0,10248	0,00920	445,0	482,4	0,08900	0,09647	0,01200
$^1/_4$	63,4	67,9	0,0254	0,0272	0,01104	156,3	166,4	0,06252	0,0666	0,00923	171,1	182,5	0,06843	0,07302	0,00952
$^1/_8$	30,7	32,4	**0,0246**	**0,0259**	0,00791	56,8	60,4	0,0454	0,0483	0,00905	53,7	63,1	**0,0430**	**0,0505**	0,0250
$^1/_{16}$	16,9	17,4	0,0270	0,0278	0,00423	26,4	28,1	**0,0422**	**0,0450**	0,00920	34,8	40,8	0,0557	0,0720	0,0246
$^1/_{32}$	6,5	6,8	0,021	0,022	0,0068	14,6	15,8	0,0467	0,0506	0,01174	14,5	14,8	0,0464	0,0474	0,00296

Tabelle 2.

(u = Unterbrechung der Elektrolyse) 200 cm^3 96,4 $^0/_0$ igen Eisessig + 65 g von Salz C.

Elektrolysendauer	t	J	Klemmspannung	Beobachtung	H_2O-Gehalt des Eisessigs
$10^h40'$	14^0	0,003 A	95 V	blanke Anode	0,60 $^0/_0$
u 43′	14^0	0,003 A	95		
54′	13^0	0,003 A	95		
57′	12^0	0,003 A	97		
u $11^h52'$	12^0	0,003 A	97	Bleitetraacetatbildung	1,10 $^0/_0$
13′	11^0	0,003 A	97		
17′	11^0	0,003 A	97		
u 22′	11^0	0,003 A	98	starke Bleitetraacetatbildung	
37′	11^0	0,003 A	98		
u 48′	10^0	0,0031	98		
12^h 4′	10^0	0,0036	94		
7′	10^0	0,0036	94		
u 14′	10^0	0,0036	93	Bleitetraacetat mit einem dünnen PbO_2-Überzug	1,60 $^0/_0$
$3^h57'$	14^0	0,0042	95		
4^h 1′	14^0	0,0042	94	Bleitetraacetat mit einem starken PbO_2-Überzug	
u $4^h12'$	15^0	0,0046	90		1,85 $^0/_0$
5^h 2′	17^0	0,0048	90		
5^h 5′	17^0	0,0048	90	Reiner PbO_2-Niederschlag	2,10 $^0/_0$

gleichen Bedingungen ausgeführten Elektrolysen lieferte Nr. 1 0,0056 g Diacetat, die mit Jodk., Jod entsprechend 2,35 cm^3 $^1/_{100}$ Thiosulphat frei machten, ber. f. $Ag(CH_3COO)_2$ = 2,48 cm^3 [1]); Nr. 2 0,0052 g, die in 0,0035 g AgCl übergingen, ber. 0,0032 g; Nr. 3 0,0058 g, die an Essigsäure bei Hydrolyse entspr. 5,30 cm^3 $^1/_{100}$ $Ba(OH_2)$ ergaben, ber. 5,13 cm^3.

Es liegt somit wohl ohne Zweifel Silberdiacetat vor, anscheinend das erste bis jetzt dargestellte organische Salz des zweiwertigen Silbers, nach der formulierbaren Gleichung $Ag(CH_3COO) + CH_3COO' + F = Ag(CH_3COO)_2$.

[1]) Über mit 6 bis 9 mg und der Macro-Wage ausgeführte sehr gut stimmende Analyse bekannter Körper, s. I. V. Dubsky [Hel. 2, 69/70 (1919)].

Zusammenfassung.

Bleitetraacetat läßt sich mit guter Strom- und sonst genügender Ausbeute aus reinem Diacetat in 99,4 %iger Essigsäure unter Zusatz trocknen Na-Acetats im geschlossenem Apparat anodisch bereiten, sehr kleine Mengen schon im geschlossenen eisgekühlten U-Rohr, evtl. mit 98 %igem Eisessig, ohne jenen Zusatz. Das fest Abgeschiedene an der Pt-Elektrode ist rein im Gegensatz zur chemischen Gewinnung. — Bleitetrapropionat entsteht analog dem entsprechenden Acetat aus Bleipropionat, aber nur in sehr geringem Betrage. — Noch weniger wird an Silberdiacetat bei Elektrolyse von reinem Silberacetat in erwähnter Essigsäure gebildet.

Leipzig, Physikalisch-Chemisches Institut.

(Fortsetzung des Berichtes folgt.)

ZUR FRAGE DER REKRISTALLISATIONSWÄRME.

Von *F. Koref* und *H. Wolff*.

In seiner „Theorie der Rekristallisation“ hat H. Alterthum[1]) aus den Czochralskischen Rekristallisationsdiagrammen das Bestehen einer Rekristallisationswärme abgeleitet und deren Größenordnung für maximale Bearbeitung aus dem Beispiel des Zinns und Kupfers als das etwa 8fache der Schmelzwärme errechnet. Diese Wärmemenge müßte bei der Rekristallisation eines Metalles frei werden. Da einwandfreie Messungen unseres Wissens bisher nicht vorliegen, wurde zur experimentellen Entscheidung der Frage der Existenz einer so beträchtlichen Rekristallisationswärme folgender Weg eingeschlagen:

Es wurde die Auflösungswärme eines Metalles einmal im bearbeiteten und das andere Mal im rekristallisierten Zustand im gleichen Lösungsmittel und unter auch sonst möglichst gleichen Verhältnissen bestimmt. Die Differenz dieser beiden Auflösungswärmen, wenn eine solche vorhanden ist, ist dann, abgesehen vom Temperaturkoeffizienten, gleich der Rekristallisationswärme.

Als Material wurde Wolframdraht von 0,015 mm ⌀, der von Anfang bis zu Ende ohne Ausglühen hart gezogen worden war, gewählt. Seine Schmelzwärme ist von W. Herz[2]) auf 1000 bis 5000 cal pro g-mol geschätzt werden; daraus würde für die Rekristallisationswärme ein Wert etwa zwischen 10000 und 40000 cal folgen, wobei der höhere Wert der bei weitem wahrscheinlichere ist.

Der hart gezogene Draht wurde durch 2stündiges Ausglühen bei 2200° C jeweils zum Rekristallisieren gebracht; die Vollendung der Rekristallisation wurde metallographisch festgestellt.

Als Auflösungsgefäß diente ein Dewargefäß von etwa $1^1/_2$ l Inhalt, als Lösungsmittel ein Gemisch von 750 ccm 35 %iger Ferricyankalium-Lösung und 250 ccm 30 %iger NaOH, worin sich Wolfram ohne Gasentwicklung löst. Die Temperaturmessung geschah mit einem Beckmann-Thermometer, die Bestimmung des kalorimetrischen Wasserwertes mit Hilfe einer mit Paraffin überzogenen elektrisch geheizten Drahtspirale in der üblichen Weise. Gerührt wurde mit einem am unteren Ende und in Höhe der Oberfläche mit je einem zweiflügeligen Propeller versehenen Glasrührer, in dessen Achse 2 cm unter dem Flüssigkeitsspiegel ein engmaschiges Platinkörbchen zur Aufnahme des Wolframdrahtes angebracht war. Es hatte sich nämlich folgendes herausgestellt: Wirft man einfach den rekristallisierten, äußerst spröden Draht in die Flüssigkeit, so zerbröckelt er sofort und die einzelnen Teilchen sinken zu Boden, wo sie von der Rührung nicht mehr erfaßt werden und sich daher wesentlich langsamer als der zum Knäuel geballte gezogene Draht auflösen.

Zur Auflösung gelangten jedesmal etwa 0,5 g; der Vorgang nahm nur 3 Minuten in Anspruch und bewirkte eine Temperatursteigerung von 0,7 bis 0,8°.

Eine Reihe von Versuchen ergab, auf das Grammol als Einheit umgerechnet, folgende Werte:

	hart gezogen:	rekristallisiert:
	263500 cal	264300 cal
	272000 „	266200 „
	259900 „	269300 „
	258800 „	266700 „
	265500 „	262700 „
Mittel:	263900 cal	265800 cal

Danach ergibt sich für die Auflösungswärme des rekristallisierten Wolframs sogar ein etwas höherer Wert als für die des hart gezogenen. Die

[1]) H. Alterthum, Z.El.Ch. 28, 347 (1922).
[2]) W. Herz, Z.a.Ch. 94, 8 (1918).

Differenz liegt aber innerhalb der Fehlergrenzen. Aus den Versuchen geht also hervor, daß eine „Rekristallisationswärme“, wenigstens in der errechneten Größenordnung, beim Wolfram kalorimetrisch nicht nachweisbar ist.

Berlin, Versuchslaboratorium der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung m. b. H. (Osram-Konzern), im September 1922.

NOTIZ ZUR REKRISTALLISATIONSTHEORIE.

Von *H. Alterthum*.

Die vom Verf.[1]) aufgestellte Theorie der Rekristallisation fordert das Auftreten einer „Rekristallisationswärme“ in berechenbarer Größenordnung, deren Vorhandensein durch die Versuche von Koref und Wolff[2]) nicht bestätigt worden ist. Man hat daher der Rekristallisationswärme in der obigen Theorie nur einen „formalen“ Sinn, z. B. die Bedeutung einer „Aktivierungswärme“ zuzuschreiben, analog wie dies in der Trautzschen Theorie[3]) der Reaktionsgeschwindigkeit chemischer Vorgänge mit der Reaktionswärme der Fall war. Damit erhalten auch die Entropien und Entropieunterschiede der verschiedenen Modifikationsreihen die Bedeutung formaler, nicht „technischer“ Größen, wie dies nach W. Schottky[4]) gerade bei unserem Problem möglich ist und wie dies allgemein immer dann der Fall ist, wenn man in der Thermodynamik die Vertauschungswahrscheinlichkeit der Atome zu berücksichtigen hat. Es ist anzunehmen, daß in dieser formalen Energie eine wenn auch sehr kleine „wirkliche“, d. h. kalorimetrisch nachweisbare Wärmemenge enthalten ist; der formale Teil dieses Energiebetrages ist aber sicher auf andere Weise, z. B. durch die von Tammann neuerdings aufgestellte Hypothese der Möglichkeit des Platzwechsels im Gitter, zu erklären, wobei die Verlagerung einen verändernden Einfluß auf die Platzwechselgeschwindigkeit zu spielen scheint, also als den normalen Gitteraufbau verändernd aufzufassen ist.

Berlin, im Oktober 1922.

[1]) H. Alterthum, Z.El.Ch. 28, 347 (1922).
[2]) F. Koref u. H. Wolff, Z.El.Ch. d. Nr.
[3]) M. Trautz, Z.a.Ch. 102, 81 (1918).
[4]) W. Schottky, W. 68, 481 (1922).

BERICHT ÜBER DIE TÄTIGKEIT DER PHYSIKALISCH-TECHNISCHEN REICHSANSTALT IM JAHRE 1921.

Abteilung I.

Unterabteilung Ia.

1. Stille Entladung in Siemensschen Röhren[1])

Die Ströme, welche sinusförmige Wechselspannungen von der Frequenz 50/sek in Siemensröhren (Ozonröhren) hervorbrachten, wurden oscillographisch aufgenommen (von Herrn Alberti). Enthielt der Entladungsraum der Siemensröhre einen Elektrolyten, so war der Theorie entsprechend der Strom auch sinusförmig[1]). Fig. 1 zeigt die Stromkurven eines Rohres von 1,5 mm Dicke des Entladungsraumes, a und b für Sauerstoffüllung bei Spannungen von bzw. 9800 und 6000 V eff., c für Wasserstoffüllung bei 8700 V. Der Sauerstoff durchfloß den Entl dungsraum mit einer Geschwindigkeit von etwa 1,5 l/min. Oscillogramme von Röhreu verschiedener Dicke des Entladungsraumes (1 – 3,5 mm) zeigen sehr deutlich, daß der Leitungsstrom innerhalb einer Periode um so länger aussetzt, je größer die Dicke des Entladungsraumes, d. h. je höher das Minimum potential ist.

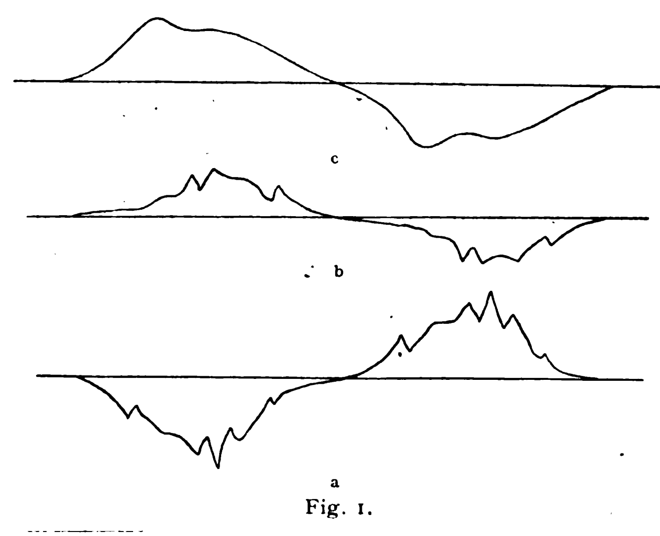


Fig. 1.

Der Effektivwert der Ströme ergab sich aus der effektiven, durch ein Elektrometer gemessenen Spannung zwischen den Enden eines induktions- und kapazitätsfreien Widerstandes, der zwischen die äußere Belegung des Siemensrohres und die Erde gelegt war.

Es wurde auch versucht, die Ströme thermoelektrisch bei Eichung mit Gleichstrom zu messen, entweder durch ein Thermokreuz nach Klemenčič[2]) oder durch die von Schering[3]) wesentlich verbesserte Brückenanordnung von Salomonsen. Wenn der Entladungsraum des Siemensrohres einen Elektrolyten enthielt oder wenn anstatt des Siemensrohres ein Spitzenrost oder ein Ohmscher Widerstand eingeschaltet war, so lieferten beide Methoden übereinstimmende Ergebnisse. Im Falle

[1]) Warburg.

[1]) Herr Rubens machte mich auf eine sehr kleine Abweichung von der Sinusform an den Schwingungsbäuchen des Oszillogramms aufmerksam.
[2]) Wied. Ann. 45, 78 (1892).
[3]) Diese Zeitschr. 32, 69 (1912).

des mit Gas gefüllten Siemensrohres lieferte aber die thermoelektrische Methode ganz falsche, nämlich viel zu hohe Werte, ebenfalls, wenn an Stelle des Siemensrohres ein Ohmscher Widerstand mit dahintergeschalteter kleiner Funkenstrecke gesetzt war. Auf die Angaben des Elektrometers hatte die Einschaltung der Funkenstrecke nur einen geringen Einfluß. Übrigens bedarf auch die beschriebene elektrische Messung der Stromstärke noch näherer Untersuchung.

Die Stromstärke J durch das gasdurchströmte Siemensrohr ließen sich für Frequenzen von 50/s und 500/s in Abhängigkeit von der Spannung E befriedigend durch die lineare Beziehung

$$J_{eff} = f \cdot (F_{eff} - M),$$

wo f und M von E unabhängig sind, darstellen, solange E dem Wert von M nicht zu nahe kam. M ist von der Frequenz unabhängig, f der Frequenz proportional. Ersetzt man Sauerstoff durch Wasserstoff, so erhält man erheblich stärkere Ströme, bedeutend kleineres M, aber wenig verändertes f. Für den Fall, daß die Spannung E abwechselnd und plötzlich auf die Werte $\pm E$ gebracht und vor jedem Spannungswechsel der Gleichgewichtszustand abgewartet wird, läßt sich die Formel theoretisch begründen, wobei f sich unabhängig von der Natur des Gases im Entladungsraum ergibt[1]). Durch die letztgenannten Ergebnisse werden die Versuche von St. Sachs[2]) bestätigt und erweitert.

Ferner wurden Versuche über Jodwasserstoffbildung durch stille Entladung im Siemensrohr angestellt, wobei ein Wasserstoffstrom über eine Jodvorlage in das Siemensrohr gelangte und Jodvorlage wie Siemensrohr sich in demselben Temperaturbade befanden. Indem man die Badtemperatur zwischen $+18^0$ und $+40^0$ variierte, erhielt man verschiedene Jodkonzentrationen des in das Siemensrohr eintretenden Gemisches. Bei den verschiedenen Badtemperaturen wurden maximal, d. h. bei hinreichender Größe der Reaktionszeit und der Stromstärke etwa 88% des eintretenden Jods in Jodwasserstoff verwandelt. Die Partialdrücke des Jods in dem in das Siemensrohr eintretenden Gemisch betrugen bei $+30^0$ und $+40^0$ durchschnittlich bzw. 0,42 und 0,93 mm Q.

3. Lichteinheit[3]).

Bei der für die Warburgsche Temperatureinstellung ursprünglich in Aussicht genommene Ausgangstemperatur von 1700° abs. und Wellenlänge $\lambda = 0{,}656\,\mu$[4]) ist eine sehr schwache Spektralstrahlung zurzeit noch nicht mit der erforderlichen hohen Genauigkeit lichtelektrisch meßbar. Nähere Prüfung zeigte, daß man durch die Wahl einer höheren Ausgangshilfstemperatur wesentlich günstigere Bedingungen erhält, da dann neben erhöhter radiometrischer Gesamtenergie und besserer Strahlerschwärze für die lichtelektrischen Helligkeitsvergleichungen eine kürzere Wellenlänge nahe dem Empfindlichkeitsmaximum der Kaliumzelle benutzbar wird, wo die Zellenempfindlichkeit 300 bis 400 mal größer ist als bei $\lambda = 0{,}656\,\mu$, so daß gleichzeitig mit einem stärkeren Strom und reinerem Spektralbezirk gearbeitet werden kann. Ferner dürfte es sich empfehlen, um die schleichenden Empfindlichkeitsänderungen der Photozelle während der Temperaturumstellungen unschädlich zu machen, den Spalt des lichtelektrischen Spektralphotometers abwechselnd durch den Strahler und eine derart konstant belastete Nitralampe bestrahlen zu lassen, daß bei der Ausgangstemperatur spektrale Gleichheit zwischen Ofen- und Lampenstrahlung besteht. Da Strahler und Vergleichslampe hierbei mit gleicher Wellenlänge auf die gleiche Stelle derselben Photozelle wirken und die Lampenstrahlung sehr konstant gehalten werden kann, ist zu hoffen, daß sich auf diese Weise ein genauer und sicherer Vergleichsmaßstab für ausgedehnte lichtelektrische Messungen gewinnen läßt.

[1]) Verh. d. D. Physikal. Ges. **5**, 382 (1903).
[2]) Ann. d. Phys. **47**, 886 (1915).
[3]) C. Müller.
[4]) E. Warburg, Verh. d. D. Physikal. Ges. **1917**, 1.

4. Neuer Vakuumofen[1]).

Der für die Lichteinheit erforderliche Kohlevakuumstrahler großer Abmessungen, bezüglich dessen dankenswerterweise die Deutsche Beleuchtungstechnische Gesellschaft Mittel zur Verfügung gestellt und die Osramfabrik A auf Veranlassung von Direktor Dr. Mey Ausführung und Erprobung übernommen hatte, ist soweit fertiggestellt, daß Heizversuche erfolgen konnten. Besondere Schwierigkeiten bereitet bei derartigen, für genaue Temperaturkonstanz bestimmten Öfen die Zuführung der sehr hohen Stromstärke zum Kohleheizrohr, welche der Wärmeausdehnung des Heizrohrs nachgeben, andererseits sicheren Kontakt auf breiter Fläche mit ihm haben muß. Das hier angewandte neue Prinzip, welches sich bei den bisherigen Versuchen befriedigend bewährt hat, besteht darin, daß das Heizrohr an dem einen Ende mit mehreren Längsschlitzen derartiger Ausdehnung versehen wird, daß eine gewisse radiale Federung entsteht. Das ungeschlitzte Rohrende wird in einem gekühlten festen Stromanschluß festgespannt, das geschlitzte Ende in eine ebenfalls feste und gekühlte versilberte Kuferbuchse derartiger Bohrung eingeschoben, daß die Kohlerohrstreifen ohne Spannung eben anliegen. Der erforderliche Kontaktdruck erfolgt alsdann durch Einlegen eines nach außen federnden Rings aus Warmgesenkstahl in das geteilte Rohrende. Um auch bei hohen Ofentemperaturen sicheren Druck zu behalten, ist der Innenring noch mit einem weiteren, außerhalb der Kupferbuchse geschützt liegenden Federring durch Stahlschnallen verbunden. Das vorliegende Prinzip hat neben dem Vorteil kurzer Baulänge und einfacher Ausführung den Vorzug, daß das in der neutralen Lage bleibende geschlitzte Rohrende nicht auf Biegung, sondern nur auf Zug und Druck beansprucht wird, ferner, daß die festliegenden Stromzuführungsbuchsen sicher gekühlt werden können, so daß bei ihnen ein Glühendwerden im Vakuum vom Heizrohr her nicht wie bei biegsamen Kabelanschlüssen eintritt.

5. Balmerserie des Wasserstoffspektrums[2]).

a) Bei Zimmertemperatur.

Die Untersuchung der Balmerserie nach der Methode der Interferenzspektroskopie ergab die Intensitätsverteilungskurven der einzelnen Komponenten von H_α, H_β, H_γ. Diese wurden im Einklang mit der Rayleighschen Theorie, innerhalb der Beobachtungsgenauigkeit identisch mit der Gaußschen Fehlerkurve gefunden. Als Träger der Balmerserie ergaben sich H-Atome (vgl. Anhang Nr. 7).

Die relativen Intensitäten der einzelnen Komponenten von H_α, H_β, H_γ erwiesen sich als beeinflußbar durch Druck und Rohrweite. Die Änderung des Intensitätsverhältnisses des Duplettkomponenten bei den verschiedenen Linien ist innerhalb der Beobachtungsfehler umgekehrt proportional dem Quadrat der Seriennummer (vgl. Anhang Nr. 8).

b) Bei der Temperatur der flüssigen Luft.

Die Messungen an der Balmerserie (vgl. die obigen Veröffentlichungen) weisen mit Bestimmtheit darauf hin, daß das Leuchten des H-Atoms durch die Sommerfeldsche Erklärungsweise nicht wiederzugeben ist. Um diesen Punkt, insbesondere den genauen Wert der Größe der Dublettabstände der Linien, welche nach Sommerfeld durch die Feinstrukturkonstante gegeben werden, weiter zu klären, wurden Strukturbilder der Balmerlinien bei der Temperatur der flüssigen Luft aufgenommen. Diese ergaben, wie zu erwarten war, eine erhebliche Zunahme der Schärfe der einzelnen Komponenten.

[1]) C. Müller.
[2]) Gehrcke, Lau.

Über genauere Einzelheiten soll berichtet werden, sobald die Aufnahmen mittels Registriermikrophotometers ausgemessen sind.

6. Viellinienspektrum des Wasserstoffs[1]).

Die Untersuchung der Struktur einzelner Linien des Viellinienspektrums hatte ergeben, daß die bisher verwandte Vordispersion wegen der Kompliziertheit des Spektrums nicht ausreichte. Um dem Übelstande abzuhelfen und um einen 4-Prismen-Apparat zur Vordispersion verwenden zu können, mußte eine besondere lichtstarke Röhre hergestellt werden. Eine solche wurde schließlich dadurch erhalten, daß in den Weg der das Spektrum ergebenden Gasentladung eine geeignete Glaskapillare eingeschaltet wurde, deren (zur Erzeugung des zu untersuchenden Spektrums nicht dienendes) Leuchten eine starke Natriumlinie enthielt, herrührend aus dem heißen Glase. Auf diesem Wage wurde mithin die bekannte Warburgsche Methode der schärfsten Trocknung und Sauerstoffbefreiung des Gases in technisch sehr einfacher Form verwirklicht, und es zeigte der so gereinigte Wasserstoff das Viellinienspektrum verhältnismäßig stark neben den Balmerlinien.

Die für die Registrierung mittels Mikrophotometers störende Krümmung des Spaltbildes der Linien ließ sich beheben, indem zu dem alten Verfahren von Madan zurückgegriffen und ein krummer Kollimotorspalt verwendet wurde, der die Krümmung der Linien ausglich bzw. hinreichend klein machte.

8. Isotopen des Quecksilbers[2]).

Die der Reichsanstalt übergebenen Isotopen des Quecksilbers (von Hevesy-Kopenhagen) wurden mittels der Methode der Interferenzpunkte hinsichtlich etwaiger Unterschiede ihrer Linienstrukturen untersucht. Es zeigten die bisherigen Aufnahmen keine Verschiedenheiten der verschiedenen Hg-Sorten.

9. Bestimmung von ε/μ[3]).

Bei der Erzeugung der Kathodenstrahlen mittels primärer Röntgenstrahlung treten bedeutende technische Schwierigkeiten auf. Es wurden deshalb Versuche angestellt, um eine andere, bequemere und meßtechnisch brauchbare Erzeugungsart der Elektronenstrahlen zu erhalten und solche augenscheinlich in der Straubelschen Methode der Erhitzung im Brennpunkt eines großen Scheinwerferspiegels gefunden. Es wurde eine Bogenlampe mit Beck-Kohlen (von der Firma Goerz-Friedenau[4]) in der Nähe des Brennpunkts eines Scheinwerferspiegels gebrannt und die Strahlung durch einen zweiten Scheinwerferspiegel von 80 cm Durchmesser (von der Firma Goerz-Friedenau) gesammelt; im Brennpunkt dieses zweiten Spiegels konnte dann eine Wehnelt-Kathode oder blankes Platin, ohne jeden Strom, nur durch Strahlungsenergie, zum Glühen erhitzt werden. Diese Methode der Erhitzung durch Strahlung hat den Vorteil, vom Vakuum unabhängige, nur von der Temperatur abhängige Elektronenstrahlen zu geben, und es entfällt auch jede elektrische Korrektion der gewöhnlichen durch Stromwärme erhitzten Wehnelt-Kathode.

10. Prüfungen von stark radioaktiven Präparaten[5]).

In diesem Berichtsjahre wurden 130 (181)[6]) stark radioaktive Präparate nach der Gammastrahlenmethode geprüft, darunter 24 Mesothorpräparate und 1 Radiothorpräparat. Der Gesamtgehalt aller Präparate entsprach 1339 (3037) mg Radiumelement, der Gesamtgehalt der Mesothor- und Radiothorpräparate entsprach 305 mg. Von den Prüfungsanträgen wurden 4 vom Ausland gestellt.

Von einem größeren Krankenhaus wurde die Reichsanstalt ersucht, auf dem dortigen Gelände Nachforschungen nach einem verlorengegangenen Radiumpräparat von 11 mg Gehalt anzustellen. Es gelang mittels eines zweckentsprechend eingerichteten Elektrometers das Präparat aufzufinden. Dieses fand sich zwar nicht, wie vermutet, in der Abortgrube, wurde aber beim Absuchen der einzelnen Räume in einer Kiste, welche Asche aus dem Verbrennungsofen für gebrauchtes Verbandszeug enthielt, in Gestalt eines schlackenartigen Teilchens entdeckt. — Eine andere Klinik sandte ein größeres Quantum Asche zur Prüfung ein, da die Vermutung bestand, daß diese ein vermißtes Radiumpräparat enthielt. Es konnte festgestellt werden, daß die Hauptmenge des gesuchten Radiums in der Asche verteilt war.

11. Prüfung schwach radioaktiver Substanzen[1]).

Die Anträge auf Prüfung schwach aktiver Substanzen häuften sich erheblich gegen das Vorjahr. Es wurden untersucht:

5 Erze und Erzrückstände,
7 künstlich aktivierte Substanzen (Düngemittel, aktivierte Cellonplatten und ähnliche Handelsartikel),
1 Emanator,
5 Radiumlösungen, 2 Grubenwässer.

Bei 9 der untersuchten Substanzen konnte eine mit gewöhnlichen Mitteln meßbare Aktivität nicht festgestellt werden.

12. Radiumnormallösungen[1]).

Am 26. Mai fand in Freiberg i. S. eine von dem Sächsischen Bergamt einberufene Tagung von Radiologen statt, auf welcher die Reichsanstalt vertreten war, und welche die Vereinheitlichung der Meßweise radioaktiver Quellen zum Ziele hatte. Auf dieser Tagung wurde die Reichsanstalt ersucht, Radiumnormallösungen von der Größenordnung 10^{-9} g herzustellen, welche den an radioaktiven Messungen interessierten Stellen als Standardlösungen dienen sollen. Die Verwendung derartiger Lösungen scheiterte bisher an ihrer geringen Haltbarkeit. Nachdem es nunmehr gelungen ist, diese Schwierigkeit zu überwinden, hat die Reichsanstalt es übernommen, Normallösungen von der meist benutzten Größenordnung auszugeben. Als Ausgangslösung dient die gelegentlich der Zerfallskonstantenbestimmung hergestellte Lösung (s. 13.).

13. Zerfallskonstante der Radiumemanation[2]).

Die Zerfallskonstante der Radiumemanation wurde ähnlich wie früher von Rutherford durch Kombination der Gammastrahlenmethode mit der Emanationsmethode neu bestimmt. Ein kleines $RaCl_2$-Präparat wurde durch Gammastrahlenmessung mit einem mit Radiumemanation gefüllten Glasröhrchen verglichen. Das Radiumsalz wurde sodann aufgelöst und die Lösung in genau bekanntem Verhältnis verdünnt. Andererseits wurde das Emanationsröhrchen eine bestimmte Zeit (etwa 50 Tage) dem Zerfall überlassen und dann im Emanationselektrometer mit einer bekannten Menge der verdünnten Radiumlösung verglichen. Dabei gelang es, durch sorgfältige Kontrolle der Empfindlichkeit des Emanationsinstrumentes die Zerfallskonstante der Radiumemanation auf 1 ‰ genau zu bestimmen. Der so gefundene Wert (Halbwertszeit = 3,81 Tage) weicht um etwa 1 % von dem bisher angenommenen Rutherford-Curieschen ab.

[1]) Gehrcke, Lau.
[2]) Janicki.
[3]) Gehrcke, Janicki, Lau.
[4]) Wir möchten der Firma Goerz-Friedenau und besonders den Herren Dr. Gehlhoff und Dr. Schulz für die liebenswürdige Überlassung der wertvollen Spiegel und Kohlen unsern verbindlichsten Dank auch an dieser Stelle zum Ausdruck bringen.
[5]) Geiger Bothe.
[6]) Die in Klammern gesetzten Zahlen beziehen sich auf das Jahr 1920.

[1]) Geiger, Bothe.
[2]) Bothe, Lechner.



14. Reichweitemessungen[1]).

Die Präzisionsmessungen der Reichweiten aller bekannten α-Strahler wurden zum Abschluß gebracht. Es ergaben sich sichere, außerhalb der Meßfehlergrenze liegende Abweichungen von der Geiger-Nuttalschen Beziehung zwischen Reichweite und Lebensdauer.

15. Fluorescenzerregung durch α-Strahlen[2]).

Die Leuchterregung in verschiedenen auf α-Strahlen ansprechenden Kristallen wurde mikroskopisch untersucht; bei etwa 400facher Vergrößerung zeigte sich, daß jedes auffallende α-Teilchen eine seiner Reichweite entsprechende leuchtende Spur erzeugt. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

16. Photographische β-Strahlen-Messung[3]).

Wo es sich um Messung sehr kleiner β-Strahlenintensitäten in einem sehr kleinen Raum handelt, versagen die gewöhnlichen Meßmethoden, dagegen ist hier die photographische Methode anwendbar. Das Verfahren entspricht dem der photographischen Photometrie, als Normalskalen dienen Zeitskalen, die mittels einer Sensitometervorrichtung und eines β-Strahlenpräparates von bekannter Stärke hergestellt werden. Die Verwendung von Zeitskalen statt Intensitätsskalen rechtfertigt sich durch den Umstand, daß das Bunsen-Roscoesche Reziprozitätsgesetz für β-Strahlen gilt. Die Schwärzung nimmt für kleine Intensitäten und Expositionszeiten proportional mit diesen zu, ein Schwellenwert existiert nicht. In diesen beiden Punkten liegt ein wesentlicher Unterschied gegen die optischen Schwärzungsgesetze, welcher beträchtliche Vereinfachungen mit sich bringt. Vom Einfallswinkel der Strahlung ist die Schwärzung in einem weiten Bereich praktisch unabhängig.

1) Geiger.
2) Geiger, Werner.
3) Bothe.

17. Zerstreuung der β-Strahlen[1]).

Nach der photographischen Methode wurden Messungen der Zerstreuung von β-Strahlen in dünnen Metallfolien vorgenommen. Abgeschlossen wurde die Untersuchung für die zusammengesetzte, nach dem Gaußschen Fehlergesetz vor sich gehende Streuung. Abweichungen von den für α-Strahlen geltenden Gesetzen zeigten sich in zwei Punkten: 1. Für die kleinsten Schichtdicken ist die Zerstreuung kleiner, als die Proportionalität mit der Wurzel aus der Schichtdicke fordern würde. 2. Die Zerstreuung ist für Elemente kleiner Ordnungszahl kleiner als der Proportionalität mit der Ordnungszahl entsprechen würde. Für größere Schichtdicken ist der Anschluß an ältere Messungen (Crowther) hergestellt.

Die Untersuchungen über die Einzelstreuung (bei größerem Streuungswinkel) sind noch im Gange. Es läßt sich bereits sagen, daß die Größenordnung der über große Winkel gestreuten Intensität die von der Theorie geforderte ist, wenn man den Vorgang als analog dem der α-Strahlenstreuung betrachtet.

1) Geiger, Bothe.

(Fortsetzung folgt.)

BÜCHERSCHAU.

Radioaktivität und die neueste Entwicklung der Lehre von den chemischen Elementen. Von **K. Fajans.** F. Vieweg & Sohn. Braunschweig 1922. 4. Auflage. 137 S. Preis 42 Mk. u. Teuerungszuschlag.

Den drei ersten Auflagen des Fajansschen Buches ist bald eine vierte gefolgt. In der zweiten und dritten wurden bereits die neuen Fortschritte der Lehre der chemischen Elemente kurz berücksichtigt, in der vierten Auflage liegt jedoch ein in manchen Teilen nicht unwesentlich umgearbeitetes und ergänzt s Buch vor. So finden wir im Kapitel VI eine ausführliche Besprechung des Nachweises der Isotopie gewöhnlicher, nichtradioaktiver Elemente sowie der Trennung der Isotope. Im Kapitel IX finden wir auch jene Elemente aufgezählt, deren Zerlegung Rutherford seit dem Erscheinen der dritten Auflage gelungen ist. Sehr anregend ist das neue Kapitel X, in welchem — hauptsächlich anschließend an die Un ersuchungen von Harkins und Meitner — die Zusammensetzung der Atomkerne besprochen wird.

Aus dem Kapitel XI, das im wesentlichen gleichfalls neu ist, kann man die wichtigsten experimentellen Ergebnisse über die Eigenschaften der Isotope ersehen, denen eine theoretische Behandlung des Gegenstandes vorausgeht.

Diese Ergänzung des vorzüglichen Buches, ohne nennenswerter Vergrößerung seines Umfanges, wurde hauptsächlich dadurch ermöglicht, daß das frühere Kapitel: „Revision des Begriffes der chemischen Elemente" aus der neuen Auflage fortfiel und daraus nur einige Hauptgesichtspunkte in das Kapitel „Rückblick und Ausblick" übernommen worden sind.

Bekanntlich lassen sich die Isotope entweder als verschiedene Elemente oder als verschiedene Arten desselben Elementes betrachten. In den drei ersten Auflagen hat der Verfasser die erstgenannte Betrachtungsweise gewählt; da neuerdings nebst einer größeren Zahl von Autoren auch die Deutsche Atomgewichtskommission den zweiten Weg eingeschlagen hat, sah der Verfasser sich veranlaßt, sich diesem Brauche anzuschließen. Es handelt sich hier lediglich um einen Unterschied in der Terminologie, doch ist es erfreulich, daß auch der Verfasser im Interesse der Einheitlichkeit diese Veränderung in seinem Werk vorgenommen hat.

Mit Freude begrüßen wir das Erscheinen der vierten Auflage des vorzüglichen Buches und sehen bereits mit Interesse dem Erscheinen der nächsten Auflage entgegen sowie den weiteren Errungenschaften der Lehre der chemischen Elemente, über die sie uns bald berichten möge. G. v. Hevesy.

VORLESUNGEN ÜBER ELEKTROCHEMIE UND PHYSIKALISCHE CHEMIE AUF DEUTSCHSPRACHIGEN HOCHSCHULEN. W.-S. 1922/23.

Clausthal (Bergakademie. Hüttig: Thermochemie und chemische Thermodynamik für Hüttenleute. — Spektralanalytische und mikroanalytische Untersuchungen. — N. N.: Allgemeine Chemie I (Chemie der Nichtmetalle, Grundzüge der organischen Chemie). — Angewandte physikalische Chemie.

Darmstadt (Techn. Hochschule). Agde: Anwendung der physikalischen Chemie auf chemisch-technische Prozesse. — Baerwald: Theoretische Elektrizitätslehre. — Allgemeine Elektronik. — Berl: Technische Elektrochemie. — — und Agde: Chemisch-technisches und elektrochemisches Praktikum. — Limmer: Grundlagen der Photographie. — Photographische Optik und Projektionskunde. — Photographische Chemie und Chemi-



kalienkunde. — Moldenhauer: Einführung zu den Übungen zur Theoretischen Chemie. — Stiasny: Besprechung gerbereitechnischer Tagesfragen. — Vaubel: Theoretische Chemie. — Übungen zur theoretischen Chemie. — Wöhler: Theoretische Chemie. — Moldenhauer und Eberhard: Praktikum für anorganische und physikalische Chemie.

HOCHSCHUL- UND PERSONALNACHRICHTEN U. A.

Berlin (Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation). Gerichtsassessor a. D. R. Oppenheim ist gestorben. — (Physikalisch-Techn. Reichsanstalt.) Dr. Noddack wurde zum Regierungsrat ernannt. — (Techn. Hochschule.) Dr. R. Rieke wurde zum a. o. Professor ernannt. — (Universität.) Prof. Dr. W. Trendelenburg, Tübingen, wurde als Nachfolger des Geh. Obermedizinalrats Prof. Dr. M. Rubner in Aussicht genommen.

Breslau (Technische Hochschule). Geh. Bergrat Prof. B. Osann, Clausthal, wurde die Würde eines Dr.-Ing. h. c. verliehen.

Clausthal (Bergakademie). Dr. L. Birkenbach, München, hat einen Ruf als Nachfolger von Prof. Dr. Wilke-Dörfurt erhalten.

Danzig (Techn. Hochschule). Dr. F. A. Henglein hat sich im vergangenen Sommersemester für physikalische und allgemeine Chemie habilitiert.

Frankfurt a. M. (Universität). Dr. E. Helferich wurde zum Vorsteher der Organischen Abteilung am Chem. Institut ernannt. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. R. Willstätter wurde zum Doktor der Naturwissenschaften e. h. ernannt.

Hannover (Techn. Hochschule). Prof. Dr. H. Precht wurde zum Ehrenbürger ernannt.

Jena (Universität). Dr. C. F. Hüttig, Clausthal, wurde zum Vorsteher der Anorganischen Abteilung des Chem. Universitätslaboratorium berufen.

Leeds (Universität). Prof. Dr. A. F. Hollemann, Amsterdam, wurde der Doktor of Science h. c. verliehen.

Leipzig (Universität). Dr. C. F. Hüttig, Clausthal, wurde das neugegründete Extraordinariat für analytische Chemie angeboten.

München (Universität). A. o. Prof. Dr. O. Hönigschmid wurde zum etatmäßigen o. Professor ernannt.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Erster Vorsitzender: Geheimrat Prof. Dr. Bernthsen, Heidelberg, Kronprinzenstr. 12.
Zweiter Vorsitzender: Geheimrat Prof. Dr. Dr.-Ing. h. c. F. Foerster, Dresden-A., Hohestraße 46.
Schatzmeister: Direktor Dr. Max Buchner, Hannover-Kleefeld, Schellingstraße 1.
Geschäftsführer: Privatdozent Dr. Fr. Hein, Leipzig, Talstraße 7, II.

Gemäß § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen usw., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 30. November einschließlich) zu erheben.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Nr. 1846. Buchholz, Dr. Helmuth, Hannover-Herrenhausen, Bothmerstr. 10; durch Bodenstein.
„ 1847. Werner, Dr. phil. Otto, Assistent a. Phys. Inst. d. Bergakademie Clausthal i. H., Bartelstr. 546; durch F. Hein.
„ 1848. Isenburg, Dr. A., Hagen i. Westf., Eppenhauserstr. 153; durch F. Foerster.
„ 1849. Konrad, Dr. E., Freiburg i. B., Rosenau 6; durch F. Hein.
„ 1850. Philips Glühlampenfabrik A.-G., Eindhoven, Holland; durch F. Hein.
„ 1851. Kindt, cand. chem. Bruno, Greifswald, Mühlenstr. 30; durch Sieverts.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 1885. Schleußner, Dr., Frankfurt a. M.
„ 1886. Flaschenträger, Dr., Leipzig, Physiologisch-Institut, Liebigstr. 16.
„ 1887. Lampe, Dr. Otto, Leipzig, Bismarckstr. 16.
„ 1888. Roka, Dr. Koloman, Konstanz, Eichhornstraße 23.
„ 1889. Veszi, G., Göttingen, Planckstr. 10 I.
„ 1890. Pollak, Dr. Friedrich, Assistent am I. Chem. Lab. der Universität Wien I, Falckstr. 1.
„ 1891. Groß, Philipp, Hilfsassistent am I. Chem. Lab. der Universität Wien II, Taborstr. 24a.
„ 1892. Petereit, Dr. Alfred, Berlin N 20, Turneyßerstraße 2 I.
Nr. 1893. Canaris, Dr.-Ing. Karl, Generaldirektor der August-Thyssen-Hütte, Gewerkschaft.
„ 1894. Liebknecht, Dr. Otto, Frankfurt a. M., Weißfrauenstr. 7—9.
„ 1895. Thamerns, Dipl.-Ing. Erich, Egeln, Bez. Magdeburg, Wiesenstr. 6.
„ 1896. Müller, Dipl.-Ing. Rud., München, Ainmillerstraße 15 I r.
„ 1897. Hellriegel, Wilhelm, cand. chem., Leipzig, Blumenstr. 8.
„ 1898. Münch, Herbert, stud. chem., Leipzig-Gohlis, Gohliser Str., Kronenapotheke.
„ 1899. Niemz, Dr.-Ing., Piesteritz, Bez. Halle, Markt 9.
„ 1900. Schmid, Dr. Alfred, Basel, Pelikanweg 5.
„ 1901. Gerhard, Paul, cand. chem., Göttingen, Kirchweg 24.
„ 1902. Michaelis, Prof. Dr. med. L., Berlin W 50, Ansbacher Str. 24/25, z. Z. Nagoya, Japan, Biochem. Institut.
„ 1903. Dulk, Dr.-Ing. B., Urdenbach b. Düsseldorf.

Berichtigung.

Im Oktoberheft wurden versehentlich die Herren Dr. Hans Budde und Dr. Fritz Jost unter den Neuanmeldungen aufgeführt, es muß statt dessen lauten: Niemz, Dr.-Ing. M., Piesteritz, Bez. Halle, Markt 18; durch H. Budde und F. Jost.

Adressenänderungen.

Nr. 1758. Meyer, Prof. Dr. K. H., jetzt: Direktor der Bad. Anilin- und Soda-Fabrik, Mannheim, am oberen Luisenpark 13.
„ 1859. Wacker, Dr. Wolfgang, jetzt: München, Malsenstr. 84.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Prof. Dr. Paul Askenasy, Karlsruhe (Baden). — Druck von Oscar Brandstetter, Leipzig.
Verlag „Chemie", Leipzig, Nürnberger Straße 48.

Chem. Ipr I

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE
UND ANGEWANDTE PHYSIKALISCHE CHEMIE.

Z. f. Elektroch. Bd. **28.** 1. Dezember 1922. Nr. (12) 23/24 (S. 483—582).

XXVII. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie, e. V.

am 21., 22. und 23. September 1922 in Leipzig.

Vorträge.

Herr Dr. R. Beutner in Leiden, Holland:

ÜBER DIE NACHAHMUNG DER ELEKTROPHYSIOLOGISCHEN STROMERZEUGUNG.

Der Gegenstand meines Vortrages betrifft die Aufklärung der Ursachen der Stromerzeugung in lebenden Geweben. Ich verstehe darunter die experimentelle Ergründung ihrer Ursachen durch künstliche Nachahmung aller Einzelerscheinungen, soweit dies möglich ist, und deren Rückführung auf allgemeine physikalisch-chemische Gesetze.

Es ist mir nicht möglich, Ihnen hier in Kürze alle Einzelheiten systematisch vorzutragen; vielmehr möchte ich Ihr Interesse für diese Forschungsrichtung zu gewinnen suchen, indem ich Ihnen darlege, wie die Arbeiten sich entwickelt haben.

1. Die Auffindung der elektrophysiologischen Konzentrationswirkung.

1911 als Assistent von Prof. Loeb am Rockefeller-Institut fing ich an, mich mit elektrophysiologischen Problemen zu beschäftigen. Das Problem, dessen Lösung wir anstrebten, war die Aufklärung der Ursachen des Verletzungsstromes. Prof. Loeb schlug, auf Grund seiner reichen physiologischen Erfahrungen, gleich ein sehr geeignetes Versuchsobjekt vor, nämlich Blatt oder Frucht einer grünen Pflanze, meist experimentierten wir mit einem Apfel.

Gegenüber den früheren elektrophysiologischen Versuchen war dies schon ein Novum, denn bisher experimentierte man meist mit exstirpierten Muskeln und Nerven vom Frosch. Die tierische Elektrizität sollte ja nach den traditionell übernommenen Anschauungen irgendwie im Zusammenhang mit Geheimnissen des Lebensvorganges stehen. Wie konnte man sie besser beobachten als an solchen Objekten, welche die typischen Lebenserscheinungen besonders deutlich zeigten: Reizbarkeit und Bewegung, sowie Stoffwechsel, wahrscheinlich damit im Zusammenhang stehend. Diese Experimente hatten aber stets nur schwankende Zahlen ergeben wegen der allzuleichten Veränderlichkeit des exstirpierten Präparates. Das pflanzliche Versuchsobjekt vermied diese Schwankungen und versprach wenigstens eindeutige Maßergebnisse.

Daß sich der Verletzungsstrom bei einem pflanzlichen Versuchsobjekt wie dem Apfel ebenso wie bei einem Muskel leicht konstatieren läßt, war bekannt. Man kann dies folgendermaßen beobachten. Ein ganz unversehrter Apfel wird mittels Kalomel-Elektroden an ein Meßinstrument angeschlossen; es ergibt sich dabei zunächst die Kraft Null. Wird dann unterhalb der einen ableitenden Losung die Schale durchstoßen, so stellt sich eine Kraft von 0,02 bis 0,1 V ein, ganz wie beim Muskel. (Verletzte Stelle negativ.)

Wie sollte man sich die Entstehung des Verletzungsstromes vorstellen?

Ich sagte mir, daß es nur eine Möglichkeit gäbe, dem Problem experimentell näher zu kommen, nämlich durch Anwendung bekannter physikalischer Methoden, und da drängte sich zuerst die Frage auf: Wie verhält sich die Apfelschnittfläche gegenüber willkürlichen Änderungen der Konzentration der ableitenden Lösungen? Damit war also die Anwendung der bekannten Methode der Nernstschen Konzentrationsketten gegeben. Es war ja auch durch Untersuchungen von Haber bekannt, daß nicht bloß Metall-Elektroden, sondern auch nicht-metallische Leiter, wie z. B. festes AgCl, eine solche Veränderlichkeit der Potentialdifferenz zeigten. Die Bedeutung dieser außerordentlich wichtigen Arbeiten von Haber zeigte sich bei den folgenden Untersuchungen alsbald in vollstem Umfang. Nach der Theorie, welche Haber im Anschluß an diese Experimente mit AgCl entwickelt hatte, war an allen Phasengrenzen zwischen zwei nicht völlig mischbaren Stoffen das Auftreten von elektromotorischen Kräften zu erwarten, die denen an Metall-Elektroden ähnlich waren; es waren dies die bekannten sog. „Phasengrenzkräfte". Solche Phasengrenzkräfte suchte ich also an der Schnittfläche des Apfels nachzuweisen.

Die Ergebnisse waren zunächst durchaus unbefriedigend und es schien, als ob die Arbeit im Sande verlaufen würde, denn es ließen sich überhaupt keine definierten umkehrbaren Potentialdifferenz-Änderungen nachweisen, sondern nur unregelmäßige, schlecht definierte Schwankungen. Erst nach längerem Probieren konnte diese

Schwierigkeit überwunden werden; es gelang schließlich, reversible und genau definierte Variationen der elektromotorischen Kraft zu beobachten, wenn die Konzentration der ableitenden Lösung an der unverletzten Oberfläche der Pflanze variiert wurde, nicht so wie anfangs an einer Schnittfläche. Diese Erscheinung versprach wichtige Aufschlüsse und wurde systematisch verfolgt.

Die erste Frage war, welche Salze bei Konzentrationsänderung auf die elektromotorische Kraft einwirken. Zuerst war nur NaCl probiert worden, aber es zeigte sich bald, daß auch alle anderen Neutralsalze, ja auch Basen und Säuren, also kurz alle Elektrolyte eine Änderung im gleichen Sinne hervorriefen. Stets war die Änderung derart, daß die Kette

—Konz. Salzlsg. | Apfelschale | verd. Salzlsg. +

die angegebenen Vorzeichen hatte, und sie war fast ebenso groß wie nach der Nernstschen Formel zu erwarten. Eine solche Erscheinung war bisher für die physikalische Chemie noch nicht bekannt.

Selbstverständlich besteht bei den bekannten Metall-Elektroden-Konzentrationsketten eine Abhängigkeit zwischen Konzentration und elektromotorischer Kraft nur, wenn man ausschließlich die Konzentration des einen Salzes in Betracht zieht, woraus die Elektrode besteht. Und auch bei den Phasengrenzkräften bei den von Haber untersuchten Ketten kann nur von solcher Abhängigkeit die Rede sein.

Bei den biologischen Potentialdifferenzen war dies ganz anders und alles Interesse konzentrierte sich von jetzt ab auf die Aufklärung dieser höchst eigenartigen Erscheinung der Bio-Elektrizität, der reversiblen Abhängigkeit der Potentialdifferenz von der Konzentration aller oder irgendwelcher Elektrolyte der wäßrigen Lösung.

Mit Untersuchungen hierüber habe ich mich etwa ein Jahr lang beschäftigt, und es gelang auch, sich eine ziemlich gute Vorstellung von dem Wesen der Erscheinung zu machen. Besonders war es charakteristisch, daß bei hohen Konzentrationen die Variabilität viel geringer ist als bei kleinen. Daraus ließ sich mit Hilfe der Theorie der Phasengrenzkräfte eine ganz bestimmte Vorstellung über die Natur der Kräfte gewinnen.

Mit den Einzelheiten dieser Ergebnisse will ich Sie nicht aufhalten. Etwa nach Jahresfrist kam ich allmählich zu der Einsicht, daß mit dem bisher angewendeten Mittel allein eine durchgreifende Aufklärung nicht zu erreichen war.

2. Künstliche Nachahmung des Konzentrationseffekts.

Es kamen mir Zweifel, ob wirklich die Reversibilität gegen verschiedene Ionen gleichen Vorzeichens nur bei Membranen des lebenden Gewebes auftritt. Sollte es keine Stoffe bekannter chemischer Eigenschaften geben, die diese Erscheinung auch zeigten?

Auch diese Frage konnte natürlich nur durch Probieren beantwortet werden.

Ich begann diese Experimente zwar in Anlehnung an bekannte Theorien, aber doch zunächst in ganz falscher Richtung, bis das Experiment den richtigen Weg wies.

Nach meinen anfänglichen Vorstellungen sollte ein Körper wie z. B. Anilin, welcher doch sicherlich Anilinionen enthält, auch eine Reversibilität für diese Ionen zeigen mußte, genau so wie das AgCl in der von Haber untersuchten Kette eine Reversibilität für diese Ionen zeigt.

Ich wollte also die Ketten vergleichen:

1. ? Anilin HCl (konz.) | Anilin | Anilin HCl (verd.) ?
2. + $AgNO_3$ (konz.) | AgCl | $AgNO_3$ (verd.) —

und die letzte war, wie wir gesehen hatten, analog der Kette

3. NaCl (konz.) | Apfelschale | NaCl (verd.).

Die Analogie zwischen 1. und 2. sollte nach meiner Vorstellung darin bestehen, daß das Anilin als Mittelleiter (ebenso wie das AgCl als Mittelleiter) Kationen der beiden seitlichen, verschieden konzentrierten Lösungen in unveränderlicher, konstanter Konzentration enthielt. Daraus hätte auf Grund der Phasengrenzkraft-Theorie ohne weiteres eine EMK vorausgesagt werden können.

Das Experiment warf alle diese Spekulationen über den Haufen, denn es zeigte sich eine Konzentrationsvariabilität im entgegengesetzten Sinne, ganz besonders wenn Kochsalz als Elektrolyt diente.

Nun ließ ich wieder die Theorie beiseite und stellte zunächst die Frage, ob wohl Anilin deswegen die beobachteten Erscheinungen zeigte, weil es basische Eigenschaften hat, und ob nicht eine wasserunmischbare organische Flüssigkeit mit sauren Eigenschaften Änderungen im entgegengesetzten Sinne zeigen würde. Das wäre also eine Veränderlichkeit im gleichen Sinne wie 2. und 3. gewesen.

Danach suchte ich ja eben.

Ich verfiel zunächst auf Benzaldehyd und konnte feststellen, daß dies eine gleichgerichtete Konzentrationsabhängigkeit zeigte, wie die Pflanzenschale und zwar auch für alle Salze, jedoch viel geringer.

Dann spekulierte ich weiter, daß doch wahrscheinlich eine analoge Substanz mit noch prononcierteren sauren Eigenschaften auch eine größere Konzentrationsvariabilität zeigen würde und nahm hierfür Salicylaldehyd, da bekanntlich Salicylsäure eine erheblich stärkere Säure ist als Benzoesäure.

Diese Erwartung wurde nicht betrogen.

Salicylaldehyd zeigte eine größere Konzen-

trationsabhängigkeit als Benzaldehyd, und zwar ebenso groß wie die Apfelschale. Nun konnte die Konzentrationsabhängigkeit der biologischen Potentialdifferenz nicht mehr als eine spezifische biologische Eigentümlichkeit angesehen werden. Salicylaldehyd zeigte alle Eigentümlichkeiten bis in alle Einzelheiten. Nicht allein war die Konzentrationsvariabilität der Größe und Richtung nach dieselbe, sie ließ sich auch mit allen Salzen, ja sogar mit allen Elektrolyten reproduzieren. Auch war der charakteristische Gang der Veränderlichkeit beim Salicylaldehyd wieder zu erkennen, indem auch hier — ebenso wie bei der Apfelschale — bei kleinen Konzentrationen die Variabilität immer größer wurde.

Geradezu verblüffend war es ferner, daß der Einfluß von Alkoholzusätzen auf die Potentialdifferenz, der schon früher bei der Apfelschale beobachtet war, sich ebenfalls mit Salicylaldehyd nachahmen ließ.

Sie werden vielleicht einwenden, daß Salicylaldehyd eine zum Vergleich mit der lebenden Membrane wenig geeignete Substanz ist. Es ist denn auch später gelungen, eine Nachahmung derselben Phänomene mittels anderer Substanzen zu erzielen, welche nach ihrer chemischen Zusammensetzung den Gewebesubstanzen näher stehen, nämlich Fette und Lipoide.

Die größte Schwierigkeit aber bestand darin, zuerst einmal eine Substanz zu finden, welche die biologischen Erscheinungen nachahmt und, wie gesagt, konnte auf Grund der bekannten Theorien **allein** nicht vorher gesagt werden, welches die richtige ist.

Um den hiermit erreichten Fortschritt einzuschätzen, muß man sich vergegenwärtigen, was über die Entstehung biologischer Ströme früher bekannt war und was erstrebt wurde.

Man kann es m. E. dahingehend zusammenfassen:

Es war nicht mehr bekannt als über irgendein anderes physiologisches Rätsel (sagen wir etwa die Reizleitung). Es wurde auch stets in derselben Weise wie andere physiologische Erscheinungen untersucht. Man suchte eine Aufklärung darüber, indem man es mit anderen physiologischen Phänomenen in Beziehung zu setzen suchte.

Die heute allgemein gültige Alterationstheorie der elektrophysiologischen Ströme strebt eine solche Verknüpfung an und zwar mit Stoffwechselvorgängen, über deren Natur ebensowenig bekannt ist.

Aber wie soll man aus dem Vergleich von zwei an sich unbekannten Vorgängen jemals etwas Bekanntes herausbekommen?

Nach der erfolgreichen Nachahmung der elektrophysiologischen Konzentrationswirkung, wie ich es eben beschrieben habe, schien es mir, daß zur gründlichen weiteren Aufklärung dieser Erscheinungen sowie aller ähnlichen nur eines nötig sei: den Vergleich zwischen Vorgängen an lebenden Objekten und nicht lebenden bis in alle Einzelheiten weiterzutreiben.

Die künstliche Nachahmung physiologischer Vorgänge schien die einzige Möglichkeit, ihrem Verständnis näherzukommen.

Zwar war auch für das Problem der elektrophysiologischen Stromerzeugung dieser Schritt nur erst unvollkommen gelungen, aber die Versuche waren doch entwicklungsfähig. Aus der unendlichen Anzahl organischer Verbindungen diejenigen herauszusuchen, welche besser noch als z. B. Fettsäuren + Guajakol alle Einzelheiten nachahmten, das konnte prinzipiell nicht so schwierig sein.

3. Anwendung bekannter physikalisch-chemischer Gesetze auf die beobachteten Erscheinungen.

Wie gesagt, schien mir das erste und wichtigste die genaue experimentelle Nachahmnng von Beobachtungen am biologischen Objekt. Dann tauchte aber auch die Frage auf, welche physikalisch-chemischen Gesetze die elektrobiologischen Ströme beherrschen.

Auch diese Frage, die so oft mit unzulänglichen Mitteln angegriffen war, konnte nun mit größerer Sicherheit als je zuvor beantwortet werden.

Denn nun handelte es sich ja nur um das weitere Problem, die physikalische Natur der Salicylaldehydketten aufzuklären, und dies konnte mit den mannigfaltigsten Hilfsmitteln angegriffen werden. Viele andere Substanzen konnten in der gleichen Art untersucht und die Wirkung verglichen werden, der Einfluß von mannigfaltigen Zusätzen konnte festgestellt werden, und schließlich alle möglichen anderen Eigenschaften der verwendeten chemisch genau bekannten Substanzen ermittelt werden, um sie zu den Potentialdifferenzen in Beziehung zu setzen.

So konnte eine gründliche Aufklärung nicht ausbleiben.

Mit Arbeiten hierüber habe ich mich weitere zwei Jahre beschäftigt und ein umfangreiches Beobachtungsmaterial gesammelt.

Die Frage war also jetzt, wie gesagt, wie ist das eigentümliche elektromotorische Verhalten einer Substanz wie Salicylaldehyd physikalisch zu erklären?

Natürlich gibt es außer Salicylaldehyd noch eine sehr große Anzahl ähnlicher Substanzen, die gleiche elektromotorische Eigenschaften zeigen. Ich sprach vorhin von Versuchen mit Benzaldehyd. Überhaupt zeigen alle Substanzen mit sauren Eigenschaften einen Konzentrationseffekt wie Salicylaldehyd, dagegen basische Substanzen einen Konzentrationseffekt in entgegengesetzter Richtung.

Man kann indes nicht behaupten, daß der Konzentrationseffekt um so größer ist, je saurer die betreffende Substanz ist. Es spielen offenbar noch viele andere Einflüsse ein.

Eine Aufklärung über die Art dieser Einflüsse ergab sich durch fortgesetzte Versuche mit den verschiedensten Substanzen und Substanzmischungen. Ich verfiel schließlich auch darauf, das elektromotorische Verhalten von Mischungen mit sauren und basischen wasserunmischbaren Substanzen zu probieren, und hierbei zeigte sich folgendes eigentümliche Verhalten:

Eine solche Mischung zeigt gegenüber einem Neutralsalz, wie z. B. KCl, überhaupt keinen Konzentrationseffekt, offenbar weil die entgegengesetzte Wirkung von Base und Säure sich aufhebt.

Dagegen zeigt sich ein Konzentrationseffekt gegenüber einem Salz wie Anilin-HCl oder anderen Salzen organischer Basen in der gleichen Richtung wie die genannten Salicylaldehydketten. Also:

— Anilin-HCl konz. | Mischung | Anilin-HCl verd. +
ebenso wie:

— KCl konz. | Salicylaldehyd | KCl verdünnt +

Dagegen zeigt sich ein Konzentrationseffekt in entgegengesetzter Richtung, wenn man mit Natriumsalzen organischer Säuren arbeitet, also:

+ Natr.-Benzoat konz. | Mischg. | Natr.-Benzoat verd. —
ebenso wie:

+ KCl konzentriert | Anilin | KCl verdünnt —

Man sieht also, in diesem Falle zeigt ein und dieselbe Mischung eine Konzentrationsvariabilität bald in der einen, bald in der anderen Richtung, je nach der chemischen Natur des angewandten Salzes.

In dieser Hinsicht besteht also eine gewisse Ähnlichkeit mit der von Haber untersuchten AgCl-Kette. Diese zeigt nämlich mit Chloriden eine Konzentrationsvariabilität wie Anilin, mit Ag-Salzen wie Salicylaldehyd.

Besonders deutlich erkennt man die Ursache dieses Verhaltens, wenn man folgende Ketten vergleicht:

1.	+ NaCl-Lösg. konz.	AgCl	NaCl-Lösg. verd. —
2.	+ Na-Salicylat-Lösg. konz.	Mischung von Dimethylanilin u. Salicylsäure	Na-Salicylat-Lösg. verd. —
3.	+ NaOH konz.	Mischung wie oben	NaOH verd. —
4.	+ Na-Benzoat-Lösg.	Mischung wie oben	Na-Benzoat-Lösg. verd. —

1 und 2 sind nach der Theorie völlig analog.

2 und 3 sind identisch wegen chemischer Reaktion und überwiegendster Menge der Salicylatsäure in der Mischung.

3 und 4 zeigen schon Reversibilität für verschiedene Ionen.

Bei den zuletzt beschriebenen Systemen ist die Ursache der Reversibilität für verschiedene Ionen schon prinzipiell klargestellt und damit gewisse Rückschlüsse auf die Ursachen der eigentümlichen Wirkung bei den Salicylaldehydketten möglich.

Es ist bei 3 und 4 ganz zweifellos, daß die Konzentrationsvariabilität dadurch zustande kommt, daß die betreffenden Salze zwischen Wasser und dem anderen Lösungsmittel nicht einfach proportional verteilt sind, sondern daß diese einfache proportionale Verteilung durch Dazwischentreten von chemischen Reaktionen gestört wird.

Man wird sich vielleicht zunächst sträuben, dieses Erklärungsprinzip auf die Salicylaldehydketten zu übertragen. Man hätte dann eine Umsetzung anzunehmen zwischen Salicylaldehyd und NaCl (resp. KCl), um die EMK der Kette:

— NaCl-Lösg. konz. | Salicylaldehyd | NaCl verd. +

zu erklären. Das wird einem Chemiker höchst bedenklich vorkommen, weil er weiß, daß die Reaktion in wäßriger Lösung in umgekehrter Richtung verläuft, indem Salzsäure aus Natriumsalicylat Salicylsäure frei macht. Dies beruht darauf, daß in wäßriger Lösung Salzsäure eine stärkere Säure als Salicylsäure ist.

Man muß indes berücksichtigen, daß in nichtwäßrigen Lösungen dies nicht in demselben Maße zutrifft. Wie man aus Leitfähigkeitsmessungen schließen kann, haben in nichtwäßriger Lösung alle Säuren, auch diejenigen, die in wäßriger Lösung stark sauer sind, schwach saure Eigenschaften.

Man kann also annehmen, daß in nichtwäßriger Lösung das Gleichgewicht

Na-Salicylat + Salzsäure = NaCl + Salicylsäure

eine andere Lage haben wird als in wäßriger Lösung, und damit ist die Möglichkeit gegeben, daß in nichtwäßriger Lösung auch eine wenigstens teilweise eine Umsetzung zwischen NaCl und Salicylsäure stattfinden kann.

Durch Schüttelversuche verbunden mit Leitfähigkeitsmessungen läßt sich nachweisen, daß tatsächlich die Verteilung von NaCl zwischen Wasser und Salicylaldehyd bei verschiedenen Konzentrationen nicht proportional ist, wie es nach der Theorie zu erwarten ist, im Gegensatz zum Teilungssatz in seiner einfachen Form. Und es ist nicht einzusehen, wie diese Nichtproportionalität anders zu erklären sein sollte, wie durch Störung der einfachen Verteilung durch eine chemische Umsetzung, wie eben beschrieben.

Es läßt sich durch solche Schüttelversuche zeigen, daß bei Salicylaldehyd eine Proportionalität der Verteilung nur in solchen Fällen besteht, in welchen der Konzentrationseffekt ausbleibt. Beispielsweise: 1. Natrium-Salicylat: Dieses gibt keinen Konzentrationseffekt, ist folglich proportional verteilt, wie es das Experiment auch bestätigt. 2. Anilin HCl gibt sehr starken Konzentrationseffekt und ist nicht proportional verteilt, was sich durch Schüttelversuche auch nachweisen läßt.

Wenn unsere Kenntnisse über Verteilung von



Salzen zwischen den verschiedensten unmischbaren Phasen weiter entwickelt wären, wenn wir mehr wüßten über Leitfähigkeit und elektrolytische Dissoziation in allen möglichen nichtwäßrigen Medien, dann könnte man eingehender noch und besser die Theorie anwenden. Es war meine Absicht, in dieser Richtung weitere experimentelle Beiträge zu liefern, also systematische Leitfähigkeitsmessungen, Verteilungsmessungen mit den elektrometrischen Messungen zu kombinieren. Alle diese Pläne hat der Krieg und die für mich noch schlimmere Nachkriegszeit zerschlagen. Acht Jahre sind mir damit verloren gegangen.

Trotz mancher Lücken, die so unvermeidlicherweise da sind, kann man m. E. zusammenfassend sagen, daß die Erklärung des beschriebenen elektromotorischen Konzentrationseffekts auf die bekannten thermodynamischen Gesetze zurückgeführt werden kann, so wie es durch die Forschungen von Haber angebahnt worden ist. Es handelt sich also hier um Phänomene, die vom Standpunkt der physikalisch-chemischen Theorie prinzipiell nichts Neues bieten. Durch nichts ist es begründet, für diese Fälle ganz neue Begriffe wie Adsorptionspotentiale einzuführen. Wie durch Arbeiten von Freundlich u. a. gezeigt, gibt es auch Fälle, bei denen die Ionen-Adsorptionshypothese zu Recht besteht. Dabei handelt es sich aber um Vorgänge ganz anderer Art wie die hier beschriebenen. Wenn E. Baur versucht, die Existenz von elektromotorischen Kräften an und wegen der (scharfen) Phasengrenze zu leugnen, so liegt dem nur eine völlige Nichtberücksichtigung aller einschlägigen Tatsachen zugrunde. Nernst hat schon vor langen Jahren theoretisch die Existenz von Phasengrenzkräften auf Grund der Thermodynamik vorausgesehen. Haber hat, wie oben erwähnt, in mehreren experimentellen Arbeiten gemeinsam mit verschiedenen Mitarbeitern ihre Existenz durch Versuche nachgewiesen. Kettensysteme aller möglichen Art, die ohne Metallelektroden erhebliche elektromotorische Kräfte hervorbringen, wurden aufgefunden und gemäß der Theorie vorausberechnet. Dabei waren Systeme aus 1. festen Salzen oder 2. aus festen Salzen und wäßrigen Salzlösungen oder 3. aus Glas und Salzlösungen oder 4. aus organischen Flüssigkeiten und wäßrigen Lösungen. Alle diese Beobachtungen sollen jetzt nach E. Baurs Ansicht zu Unrecht bestehen! Die Kräfte sollen immer Null sein!

Sein angeblicher Beweis dieser Behauptung stützt sich auf wenige auserlesene Fälle, in denen alle Salze, die in „Ölketten" bekanntermaßen elektromotorisch aktiv sind, fortgelassen werden. Seine Capillarmessungen sind nur mit anorganischen Salzen ausgeführt, die nur eine sehr geringe elektromotorische Wirkung haben.

Die theoretisch und experimentell einwandfrei erwiesene Existenz von wahren Phasengrenzkräften ohne Adsorptionswirkung kann hiermit sicherlich nicht weggedeutet werden.

4. Andere Arten von „Öl"-Ketten und ihre Beziehung zur Elektrophysiologie.

Alles was bisher gesagt war, betraf nur die Aufklärung der elektromotorischen Konzentrationswirkung. Ein anderer ähnlicher Effekt bei „Öl"-Ketten wird beobachtet, wenn man zwei gleichkonzentrierte Lösungen verschiedener Salze hat (statt wie bisher ein und dasselbe Salz in zwei Lösungen verschiedenen Gehalts). Fälle dieser Art habe ich auch schon vor 8 Jahren untersucht; es kam mir auch dabei auf eine möglichst präzise Nachahmung der Wirkungen an biologischen Objekten an. Eine physikalische Erklärung gelang aber auch für diese Fälle, und zwar auch ohne Zuhilfenahme neuer Hypothesen.

Die Anwendung der thermodynamischen Phasengrenzkraft-Theorie ist für diese Fälle besonders durchsichtig. Es läßt sich theoretisch voraussehen, daß erhebliche Kräfte bei einer Kette

Salzlösung I | Öl | Salzlösung II

entstehen müssen, wenn die Teilungskoeffizienten der beiden Salze (Öl : Wasser) sehr voneinander verschieden sind. Das läßt sich experimentell vorzüglich bestätigen, auch quantitativ.

Noch andere Arten von Ketten habe ich untersucht: Nämlich solche, die zwei verschiedene Ölphasen zwischen identischen Salzlösungen enthielten, wie z. B.

$\frac{1}{10}$ N.NaCl | Guaiacol — Benzaldehyd | $\frac{1}{10}$ N.NaCl

oder:

		Nitrobenzol		
$\frac{1}{10}$ N.NaCl	mit		ohne	$\frac{1}{10}$ N.NaCl.
		Pikrinsäure		

Die Mannigfaltigkeit dieser Erscheinungen ist noch größer wie bei allen früheren.

Noch ein anderes Gebiet von Erscheinungen im Zusammenhang hiermit ist das elektromotorische Verhalten von Niederschlagsmembranen und ferner noch andere Phänomene habe ich angegriffen, nämlich betr. den Zusammenhang zwischen Bewegung der unmischbaren Phasen und elektrischen Potentialdifferenzen, hiermit hoffte ich dem Problem der Aktionsströme näher zu kommen. Doch bin ich in der Richtung über die ersten Anfänge nicht hinausgekommen.

5. Die Ursache des Verletzungsstromes.

Das Problem, von dem wir ausgegangen waren, war die Aufklärung der Ursachen des Verletzungsstromes, d. h. der elektromotorischen Kraft eines einseitig verletzten Gewebestückes bei symmetrischer Ableitung. Bisher aber hatten wir uns nur damit beschäftigt, die Natur der einzelnen Potentialdifferenzen, aus denen sich der Verletzungsstrom zusammensetzt, aufzuklären. Selbstverständlich ist es erforderlich, diese Arbeit zuerst

vorzunehmen. Es ist zwecklos, über die Natur des Verletzungsstromes etwas aussagen zu wollen, solange man über die Art der Einzel-Potential-Differenzen, aus denen er sich zusammensetzt, sich noch völlig im unklaren ist.

Nachdem dies nun einigermaßen geklärt ist, interessiert es uns, über die Zusammensetzung des ganzen Verletzungsstromes etwas zu erfahren, d. h. über die räumliche Verteilung der Potentialdifferenzen in einem Gewebestück.

Bisher sind nur an pflanzlichen Objekten solche Versuche ausgeführt. An einem Pflanzenteil, z. B. einer großen Frucht, wurde geprüft, wie sich der Verletzungsstrom wohl ändern würde, wenn die durchschnittene Fläche vergrößert wird und tiefer hineingeschnitten wird. Das Ergebnis war folgendes:

Gleichgültig, ob die Höhlung tief oder flach ist, die Größe der Verletzungsstromkraft bleibt unverändert. Erst nachdem das ganze Fruchtfleisch bis auf eine $^1/_4$ cm dicke Schicht abgetragen ist, sinkt die Kraft in einem wahrnehmbaren Betrag. Ist schließlich alles Fruchtfleisch bis zur inneren Seite der entgegengesetzten Schale entfernt, so sinkt die Kraft nahezu auf Null.

Es folgt hieraus, daß der Verletzungsstrom nicht im Fruchtfleisch gleichmäßig verteilt ist, sondern nur an der Grenzfläche von Fruchtfleisch lokalisiert sein kann oder an den Grenzflächen der ableitenden Lösungen. Dieses Verhalten kann man verstehen, wenn man eine Kette mit zwei „Ölen", wie oben erwähnt, als Modell nimmt. Man kann hiermit ähnliche Versuche über räumliche Verteilung der Potentialdifferenzen wiederholen wie an einer pflanzlichen Frucht. Man müßte annehmen, daß die Schale des Apfels, die eine organische Flüssigkeit repräsentiert, das Fruchtfleisch die andere Flüssigkeit.

Wenn man die Schichtdicke beispielsweise des Kresols in der zuletzt genannten Kette stufenweise verringert, so ist das natürlich ohne Einfluß. Erst wenn man so viel von der Schicht abgetragen hat, daß sie stellenweise schon durchbrochen ist, also praktisch als Schicht nicht mehr funktioniert, dann erst sinkt die Kraft Null.

So hat es der Versuch an einem Apfel auch gezeigt.

Die Ursache des Verletzungsstroms wäre also hiernach auf irgend Verschiedenheit in der Zusammensetzung der inneren und äußeren Membranen zurückzuführen. Man kann also nicht einfach stillschweigend so wie bisher annehmen, daß es nur eine überall gleichartige Plasmahaut gibt.

6. Die Mannigfaltigkeiten der künstlichen Ölketten, spezifische elektromotorische Wirkungen.

Das Ergebnis aller Erfahrungen möchte ich dahin zusammenfassen, daß die Elektrizitätserzeugung durch organische Substanzen eine ganz unerwartet große Mannigfaltigkeit von Erscheinungen gezeigt hat. Und daher denn auch die Möglichkeit, durch Nachahmung die biologischen Stromquellen zu ergründen.

Verfehlt scheint es mir, diese Erscheinungen mit unbestimmten Kollektivbegriffen, wie Ionenadsorption oder Ionenpermeabilität abzutun, so lange man nicht genau weiß, was abdsorbiert oder durchgelassen wird. Verfehlt ist dies auch insofern, als die bekannten thermodynamischen Gesetze sich als prinzipiell völlig ausreichend zur Erklärung erwiesen haben. Andererseits ist mit Anwendung dieser bekannten Gesetze die Sache aber auch nicht erledigt, weil die Verteilungsgrößen, worauf sich die thermodynamische Rechnung stützt, eben auch unbekannt sind. So bleibt nur die systematische experimentelle Erforschung.

Was bisher erreicht ist, ist auch noch eine viel zu summarische Abfertigung. Wir haben z. B. in Bausch und Bogen konstatiert, daß man mit sauren wasserunmischbaren Substanzen den biologischen Konzentrationseffekt nachahmen kann, aber nicht alle sauren Substanzen wirken gleich, wie auch der biologische Konzentrationseffekt von Fall zu Fall verschieden ist. Viel feinere Unterschiede zeigen sich bei genauerer Beobachtung.

Es können auch gewisse Salze in spezifischer sehr charakteristischer Weise auf die EMK einwirken.

Ein Beispiel hierfür sind folgende Beobachtungen: Man mißt Ketten mit verschiedenen „Ölen" in der Mitte, und als wäßrige Lösungen gleichkonzentrierte KCl-Lösung auf einer Seite, K_2SO_4 auf der anderen, also

$$+\ \tfrac{1}{10}\,N.KCl \;\vdots\; „Öl" \;\vdots\; \tfrac{1}{10}\,N.K_2SO_4\ -.$$

Man findet dann, daß nicht nur die Größenordnung, sondern auch die Richtung der Kraft von der spezifischen chemischen Natur des „Öles" abhängt; bei Phenol, o.-, m.-, p.-Kresol, Guajakol, Acetophenon, Acetessigester: 20—30 M.V. Anilin und Toluidin zeigen eine noch etwas größere Kraft in derselben Richtung. Alle diese Substanzen haben eine OH- oder NH_2-Gruppe.

Wenn man aber als „Öl" nimmt: Dimethylanilin oder verschiedene Aldehyde, wie Zimtaldehyd, Anisaldehyd oder auch Benzophenon, so findet man das umgekehrte Vorzeichen der Kraft.

Wenn man nun dieselben Öle zwischen zwei anderen wäßrigen Lösungen mißt, so findet man wieder ganz andere Erscheinungen, so z. B. zwischen KCl und $HgCl_2$. In diesem Falle verhalten sich o.-, m.- und p.-Kresol verschieden!

o.-Kresol	90	Millivolt	$HgCl_2$ —
m.- „	30	„	—
p.- „	30	„	+
Zimtaldehyd	150	„	+
Anisaldehyd	120	„	+
Guajakol	25	„	+
Acetessigester	70	„	+

Diese und ähnliche Beobachtungen zeigen, daß man von spezifischen elektromotorischen Reaktionen sprechen kann, und m. E. würde eine genaue Kenntnis dieser Reaktionen für die Elektrophysiologie von der größten Bedeutung sein.

Wenn man solche Beobachtungen so ausdehnt, daß man das elektromotorische Verhalten von allen möglichen organischen Verbindungen kennt, so kann man durch Vergleich mit dem elektromotorischen Verhalten von Gewebstücken, welches natürlich auch eingehend festzustellen ist, ermitteln, welche chemische Verbindung an einer bestimmten Stelle des Gewebes vorhanden ist. Man würde also auf diesem Wege zu einer minutiösen Analyse des Gewebes gelangen.

Diese Erkenntnis führt noch weiter. Nach der thermodynamischen Theorie, die ich entwickelt habe, hängen die elektromotorischen Kräfte der Ölketten von der Verteilung der Elektrolyte zwischen den unmischbaren Phasen ab. Und, wenn man so die Verteilung von allen möglichen Stoffen zwischen zwei Phasen kennen würde, so wäre damit auch für die Durchlässigkeit von Membranen, wie sie im lebenden Gewebe vorkommen, eine neue Erkenntnismethode gegeben. Das Problem der Membranpermeabilität steht bekanntlich im Mittelpunkt des physiologischen Interesses. Nicht nur über Zusammensetzung von Geweben, sondern auch über Lebensvorgänge gewinnen wir also neue Möglichkeiten der Erforschung.

Anschließend hieran möchte ich meine neueste Erfahrung mitteilen, die auch in dieselbe Richtung weist. Seit ich nämlich vor kurzem im pharmakologischen Institut in Leiden mitarbeiten darf, hatte ich Gelegenheit, die Methoden der quantitativen Erforschung von Giftwirkungen an exstirpierten Organen kennen zu lernen, so wie sie von H. Professor Storm van Leeuwen seit längerer Zeit systematisch verfolgt werden.

Dabei fiel es uns auf, daß die pharmakologisch wirksamen Stoffe auch elektromotorisch wirksam sind.

Man lernt nun mit den genannten verfeinerten pharmakologischen Methoden zwei verschiedene Wirkungen am biologischen Objekt auseinanderzuhalten: 1. die eigentliche Giftwirkung, die sich in einer Erregung (oder Kontraktion) äußert; 2. die verstärkende Wirkung. Diese letztere betrifft Substanzen, die allein überhaupt keine Wirkung hervorbringen, jedoch gemeinsam mit einem Gift verstärken sie dessen Wirkung. (Wie neuerdings Prof. Storm van Leeuwen zeigen konnte, ist diese verstärkende Wirkung sogar noch mit ganz außerordentlich kleinen Mengen nachweisbar.) Es zeigt sich nun, daß die Gifte eine elektromotorische Wirkung ausüben, die derjenigen der Verstärkersubstanzen entgegengesetzt ist.

Dies brachte uns auf die Vermutung, daß eben dieser Gegensatz irgendwie mit der Verstärkung der pharmakologischen Wirkung zusammenhängt. Zunächst allerdings eine sehr unbestimmte Vermutung! Beim näheren quantitativen Vergleich der biologischen und elektrochemischen Beobachtung ergab sich aber eine weitgehende Analogie. Über die Einzelheiten werden wir noch berichten. Angesichts der großen Schwierigkeiten des Problems glauben wir immerhin etwas erreicht zu haben und es scheint hiernach so, als ob zwischen, Lebensvorgängen und Elektrizität ein Zusammenhang besteht. Nun sind Mutmaßungen dieser Art schon immer laut geworden. Sogar zur Zeit Galvanis wurde im ersten Enthusiasmus über seine Entdeckungen in mystisch-philosophischer Weise Leben und Elektrizität als dasselbe bezeichnet.

Was hieran wahr ist und was dies bedeutet, das können wir vielleicht mit aller Präzision ergründen, wenn wir uns nicht die Mühe verdrießen lassen, die elektrischen Eigenschaften aller organischen Substanzen systematisch experimentell aufzuklären.

Herr E. Abel:

KATALASEWIRKUNG VON PEROXYDASE.

Scheidung zwischen Peroxydasen und Katalasen ist fast so alt als die Kenntnis dieser Fermente. Zwar nahmen Schönbein[1]), dem wir wohl deren erste Aufzeigung verdanken, und manche ältere Forscher gewisse Zusammenhänge und Übergänge zwischen beiderlei Fermenterscheinungen an, und auch in späterer Zeit gab es vereinzelte Stellungnahme[2]) gegen die prinzipielle Trennung dieser beiden Fermentgruppen, doch wird wohl heute der von C. Oppenheimer in seinem bekannten Werke[3]) eingenommene Standpunkt, daß ein „grundlegender Unterschied" zwischen Katalase und Peroxydase darin zu finden ist, daß erstere Wasserstoffsuperoxyd nur zerlegt, während die Peroxydase gleichzeitig Sauerstoff aktiviert, von der überwiegenden Mehrzahl der Physiologen uneingeschränkt geteilt. Hierzu hat wohl auch wesentlich die Autorität O. Loews beigetragen, der es ja war, welcher dem mit der kennzeichzeichnenden Funktion der Sauerstoffabspaltung aus H_2O_2 behafteten Enzym einen eigenen, kennzeichnenden Namen: „Katalase", gab, und auch Bach und Chodat, denen man wesentliche Aufklärung auf diesem Gebiete verdankt, sprechen von einem scheinbaren Antagonismus zwischen Peroxydase und Katalase, indem erstere H_2O_2 aktiviert, während

[1]) J. pr. **89** (1863), 334.
[2]) Vgl. z. B. Lesser, Z. B. **48** (1907), 1; **49** (1907), 575.
[3]) „Die Fermente und ihre Wirkungen". 4. Aufl. 1913; vgl. insbesondere S. 761.

etztere H_2O_2 unter Entwicklung von inertem Sauerstoff rasch und vollständig zersetzt[1]).

Mein Vortrag — das möchte ich zur Vermeidung von Mißverständnissen nachdrücklich betonen — unternimmt es keineswegs, diese Ansicht zu erschüttern; ich will nur an einem anorganischen Modell zeigen, daß es gelingt, typischen Peroxydasen die typische Katalaseneigenschaft aufzupfropfen, ihrer Wirkung nach also Peroxydasen zu Katalasen zu machen. Ein Fermentmodell gibt natürlich keinerlei Einblick in die Art des wirklichen Fermentmechanismus, aber es vermag Eigentümlichkeiten aufzuklären, Besonderheiten hinwegzuräumen, und in vorliegendem Falle mahnt es bei einer bloß auf äußere Merkmale gestützten Systematik zu Vorsicht.

Das Modell schließt sich ungezwungen an die von mir untersuchte Kinetik der Wasserstoffsuperoxyd-Jod-Reaktion[2]) an, die, wie ich gezeigt habe, im „stationären kinetischen Gleichgewicht" mit der sie prinzipiell stets begleitenden Wasserstoffsuperoxyd-Jodwasserstoff-Reaktion zu Wasserstoffsuperoxydkatalyse führt. Die die H_2O_2-Aktivierung mit JH als Partner beschleunigenden Fermente sind typische Peroxydasen; die Stärke dieser Fermente wird bekanntlich vielfach gerade an diesem Umsatze gemessen[3]). Zusammengehalten mit der

Tabelle 1.[4])

H_2O_2: 0,00950
KJ: 0,01000

Ohne Peroxydase			P_1[5]) = 0,002		
t	H_2O_2	k'	t	H_2O_2	k'
5	0,00888	0,00586	5	0,00888	0,00586
20	0,00760	(0,00485)	15	0,00788	0,00545
30	0,00652	0,00545	40	0,00568	0,00557
40	0,00572	0,00551	50	0,00492	0,00571
50	0,00500	0,00557	60	0,00414	0,00601
60	0,00436	0,00564	75	0,00328	0,00615
75	0,00356	0,00568	90	0,00270	0,00605
90	0,00280	0,00590	105	0,00220	0,00595
110	0,00210	0,00596	120	0,00174	0,00615
130	0,00146	0,00624	180	0,00076	0,00609
150	0,00116	0,00608			
180	0,00084	0,00585			
240	0,00048	(0,00540)			
300	0,00024	(0,00532)			
	Mittel	0,00585		Mittel	0,00589

Ohne Peroxydase: k = 0,0134; $\frac{k}{[J']} = 1{,}43$; $\bar{k} = 0{,}71$

$[J'] = 0{,}0094$

$P_1 = 0{,}002$: k = 0,0136; $\frac{k}{[J']} = 1{,}44$; $\bar{k} = 0{,}72$

[1]) B. **36** (1903), 1736.

[2]) E. Abel, Ph. Ch. **96** (1920), 1.

[3]) Unter Abzug des der fermentfreien Reaktion zukommenden Ausmaßes.

[4]) Temperatur 25° C; Konzentrationen in Äquivalenten pro Liter; Peroxydase (P) in g pro 100 cm^3; t in Minuten. $k' = \frac{1}{t} \log \frac{[H_2O_2]_0}{[H_2O_2]_t}$; $k = 2{,}3\ k'$. $\bar{k} = \frac{k}{2\,[J']}$ = Konstante der $H_2O_2 + J' \rightarrow J_2$-Reaktion.

[5]) Peroxydaseanteile gleichen Präparates sind mit übereinstimmendem Index versehen. P_1 war ein außerordentlich wirksames Präparat.

von Bredig[1]) gefundenen Rolle dieser Reaktion als Teilvorganges bei der Jodionenkatalyse von H_2O_2 war im Grunde genommen zu erwarten, daß bereits im Rahmen dieser letzteren Katalyse ganz allgemein Peroxydasen zu Katalasen würden. Diese Erwartung wurde indessen zunächst getäuscht[2]). Diesbezügliche Versuche habe ich bereits vor Jahren, bald nach Erscheinen der Bredigschen Arbeit, angestellt, und gebe ich hier zwei inzwischen wiederholte Versuchsreihen wieder (Tab. 1), die beide übereinstimmend zu der wohlbekannten Geschwindigkeitskonstanten 0,74, bzw. 0,72 führen, und die die vollkommene Wirkungslosigkeit anwesender Peroxydase auf diese Jodionenkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds zeigen. Die Peroxydase wurde damals, sowie späterhin, nach Bach und Chodat[3]) aus Meerrettichwurzel[4]), nach vieltägigem Auswaschen der zerkleinerten Masse mit starkem Alkohol, durch Extraktion mittels wäßrigen Alkohols (40 %) und Ausfällung des Extraktes durch Alkohol-Äthergemisch gewonnen, und dieser Prozeß in der wäßrigen Auflösung des erhaltenen Niederschlags ein zweitesmal wiederholt. Auf diese, zur Zeit der Ausführung der Versuche bereits recht kostspielige Weise wurden viele Kilogramm Meerrettichwurzel — mit naturgemäß sehr geringer Ausbeute — verarbeitet. Die einzelnen, zu sehr verschiedenen Zeiten gewonnenen Präparate erwiesen sich in qualitativer Hinsicht merklich gleich; in quantitativer Hinsicht ergaben sich natürlich Unterschiede; Vergleichsversuche wurden stets mit Anteilen von aus gemeinsamer Lösung gewonnenem Produkte ausgeführt.

Dem in obiger Tabelle zutage tretenden negativen Ergebnisse bin ich zunächst nicht weiter nachgegangen. Inzwischen[5]) hätte sich herausgestellt, daß an der J'-Katalyse des H_2O_2 die Ausbildung einer Jodkonzentration wesentlich beteiligt ist, die ihrerseits zu einer Alkalifizierung der ursprünglich neutralen Lösung führt, die ich berechnen konnte[6]). Offenbar verhindert selbst auch nur sehr geringfügige Alkalinität des Substrats die Katalyse der H_2O_2-J'-Reaktion durch Peroxydase; daß hieran die gleichzeitige, entgegenlaufende H_2O_2-J_2-Reaktion Schuld trage, war von vornherein unwahrscheinlich, sind doch, unabhängig von den speziellen Substratbedingungen, die beiden Reaktionen wegen der Identität ihrer Komponenten prinzipiell nicht zu trennen.[7])

Diese Sachlage gab Veranlassung, in Gemein-

[1]) Ph. Ch. **47** (1904), 185.

[2]) Vgl. S. 494.

[3]) B. **37** (1904), 3785.

[4]) Es besteht wohl kein Zweifel, daß Peroxydase jeder Provenienz sich in unserem Modelle gleichartig verhält.

[5]) E. Abel, Z. El. Ch. **14** (1908), 594.

[6]) E. Abel, M. **41**, 405 (1920).

[7]) Ein (beschleunigender) Einfluß von Peroxydase auf die H_2O_2-J_2-Reaktion ließ sich nicht feststellen.

schaft mit Ing. K. F. Lorenz zunächst das Verhalten von Peroxydase gegen H˙-Jonen und die übrigen in Betracht kommenden Substratkomponenten in weiterem Umfange zu untersuchen, als dies bislang wohl geschehen war[1]). Hierbei möchte ich jenen Anteil des Einflusses einer Substratkomponente auf die Reaktionsgeschwindigkeit, der allein schon auf Rechnung des zeitlichen Zusammenbestehens mit dem Ferment zu setzen ist, also von der Vorgeschichte des Systems abhängig gemacht und an deren Hand isoliert und aufgedeckt werden kann, „Zeiteinfluß“ nennen, zum Unterschied vom „Reaktionseinfluß“, der nur der gegenständlichen Fermentreaktion, nicht auch ihrer Vorgeschichte zukommt. Ich gebe im folgenden nur die erhaltenen Ergebnisse wieder[2]).

Für definierte und praktisch konstante H˙-Ionen-Konzentrationen sorgten Puffergemische aus Essigsäure und Natriumacetat. Letzteres übt keinen merklichen „Zeiteinfluß“ aus, wohl aber einen „Reaktionseinfluß“, indem es die katalytische Wirkung der Peroxydase herabdrückt und zwar unter gleichen Bedingungen in relativ um so höherem Grade, je größer die H˙-Ionen-Konzentration ist.

Der „Zeiteinfluß“ der H˙-Ionen an sich wächst mit steigender H˙-Ionen-Konzentration und ist ab [H˙] der Größenordnung 10^{-3} deutlich ausgeprägt; er wird wesentlich erhöht in Gegenwart von Jod, das ja bei der in Rede stehenden Reaktion stets zugegen ist, bzw. sich bildet, derart, daß die Abtötung der Peroxydase bei gegebener H˙-Ionen-Konzentration mit wachsendem Jodgehalt, bei gegebener Jodkonzentration mit wachsendem H˙-Jonengehalt stark zunimmt. Peroxydase ist also in ihrem Zusammenbestehen mit Jod gegen dieses um so empfindlicher, je größer dessen Konzentration und je saurer die Lösung ist; durch H_2O_2 wird nach Bach[3]) diese Empfindlichkeit noch erheblich vergrößert.

Zu diesem den Katalysator schädigenden „Zeiteffekt“ des H˙-Ions und des Jods gesellt sich nun ein die Katalyse fördernder „Reaktionseffekt“, der bei Wasserstoffionen gewiß naheliegend ist, und der in dem Gebiete, in welchem die H˙-Ionen die Peroxydase nicht mehr schädigen (niedriges H˙-Niveau) deutlich zum Ausdruck kommt. Minder durchsichtig ist eine gewisse beschleunigende Wirksamkeit des Jods, vielleicht des Trijodions, die nach dem Gesagten natürlich nur bei ganz geringem H˙-Ionen-Gehalt in Erscheinung treten kann und auch da vielfach verdeckt ist.

Die Überlagerung der beiden geschilderten, sich im Substrat abspielenden, einander entgegenlaufenden Wirkungen der Zerstörung der Peroxydase und der Beschleunigung der Peroxydasekatalyse müssen notwendig dahin führen, daß die Aktivität der Peroxydase, gemessen an der H_2O_2-JH-Reaktion ($\Delta(H_2O_2 + J')$) durch die während eines bestimmten kleinen Zeitintervalls entwickelte Jodmenge[1]), in ihrer Abhängigkeit von der H˙-Ionen-Konzentration[2]) ein Maximum aufweist. Tab. 2,

Tabelle 2.

H_2O_2: 0,00380
KJ: 0,00440
J_2: 0,00308
CH_3COONa: 0,04
P_2: 0,003
Reaktionsdauer: 5′.

CH_3COOH	$[H^{\cdot}] \cdot 10^6$	$\Delta(H_2O_2 + J')$	CH_3COOH	$[H^{\cdot}] \cdot 10^6$	$\Delta(H_2O_2 + J')$
1,02	550	0,00000	0,0510	27,6	0,00251
0,815	440	0,00009	0,0102	5,5	0,00134
0,612	330	0,00009	0,0051	2,76	0,00072
0,407	220	0,00030	0,00406	2,20	0,00075
0,2034	110	0,00151	0,00306	1,65	0,00040
0,1020	55,0	0,00228	0,00102	0,55	0,00014
0,0712	38,4	0,00253			

Fig. 1[3]) gibt ihren Gang wieder; sie nimmt, vom Neutralitätspunkte aus, mit der Konzentration der H˙-Ionen zu, erreicht bei etwa $[H^{\cdot}] = (3 \text{ bis } 4) \cdot 10^{-5}$ ihr Optimum und fällt sodann — etwa innerhalb einer Zehnerpotenz an H˙-Ionen — recht steil ab[4]); bei [H˙] von der Größenordnung $5 \cdot 10^{-4}$ ist die Peroxydase bereits unwirksam. Die Lage des Maximums ergab sich bei verschiedenen, zu verschiedenen Zeiten gewonnenen Peroxydasepräparaten gut übereinstimmend. Ob die Aktivitätszone nicht auch noch über den Neutralitätspunkt hinaus in das OH′-Ionen-Gebiet reicht, ist aus vorstehenden Versuchen nicht zu ersehen und läßt sich in der geschilderten Weise auch nicht feststellen[5]). Jedenfalls aber zeigt der Verlauf der Peroxydasewirksamkeit in der Nähe der Neutralität, daß ihr Übergreifen in alkalisches Gebiet praktisch nur ein äußerst beschränktes sein kann; zusammgehalten mit dem früher Gesagten kann sich die Aktivität in der Tat höchstens nur bis zu ganz minimalen OH′-Konzentrationen erstrecken, die hart an der Neutralitätsgrenze gelegen

---

1) Vgl. u. a. A. Bach, insbes. B. **37** (1904), 3785.

2) Bezüglich näherer Angaben, des Zahlenmaterials, sowie aller Einzelheiten sei auf die demnächst erscheinende ausführliche Publikation verwiesen.

3) l. c.

1) Berechnet unter Berücksichtigung des dem jeweiligen H_2O_2-J_2-Umsatze entsprechenden Joddefektes. Für die Blindreaktion macht sich dank der gewählten Verhältnisse nur eine sehr geringe Korrektur erforderlich, die entsprechend vorgenommen wurde.

2) Mit Rücksicht auf das oben Gesagte muß bei Variation der H˙-Ionen-Konzentration mittels des Puffergemisches die Acetatkonzentration konstant und zwar auf einem niedrigen Niveau gehalten werden, um den genannten sekundären Einfluß des Acetats möglichst hinabzudrücken; bei höherem, wenn auch konstantem Acetatgehalt treten aus den angeführten Gründen Verzerrungen des Kurvenverlaufs ein.

3) Das Anfangsstück der Kurve ist in zweierlei Maßstab gezeichnet.

4) Die bezüglichen Befunde A. Bachs (l. c.) stehen, soweit sie sich verwerten lassen, mit obigen Angaben hinreichend in Einklang.

5) Vgl. S. 494.

sein müssen; die Annahme hinwiderum, daß die Aktivität erst scharf am theoretischen Neutralitätspunkte einsetze, wäre willkürlich und, wie sich gezeigt hat[1]), auch nicht gerechtfertigt. — Ein deutlicher Einfluß („Zeiteinfluß") der Jodionenkonzentration auf die Schwächung der Peroxydase konnte nicht konstatiert werden.

Das geschilderte Verhalten bedingt die bekannte Erscheinung, daß in Gegenwart von Peroxydase die H_2O_2-JH-Reaktion nahezu unter allen Verhältnissen verzögert-beschleunigt verläuft. Bei hinreichendem $H^{\cdot}$-Reservoir und in stärker sauren Lösungen ist die sich über die Beschleunigung superponierende Verzögerung eine durch die Jodentbindung bedingte, ausgesprochen autokatalytische; wird von Reaktionsbeginn an die Beschleunigung durch die Verzögerung überdeckt, so erscheint die Peroxydase überhaupt als unwirksam, als „tot". Auch in der Gegend ihrer stärksten Aktivität (in der Gegend des Maximums; Fig. 1) büßt sie ihre Wirksamkeit dank des Zusammenbestehens mit (viel) Jod, $H^{\cdot}$-Ion und H_2O_2 alsbald ein. Die in Tab. 2 verzeichneten, einer Reaktionsdauer von 5′ entsprechenden Ausmaße der H_2O_2-J′-Reaktion stellen praktisch die Wirksamkeitsgrenzen des betreffenden Peroxydasezusatzes dar. Nur bei sehr geringem $H^{\cdot}$-Ionen-Gehalt läßt, wie man leicht erkennt, das gewonnene Reaktionsbild die Möglichkeit offen, die „katalytische Kraft" des Fermentes hinreichend konstant zu halten, zumal bei Schaffung zeitlich konstanter Substratzusammensetzung, wie eine solche vorliegt, sofern in der Tat Peroxydase Katalaserolle zu übernehmen vermag; hierzu aber legen die vorstehend gegebenen Ermittlungen die Bahn frei.

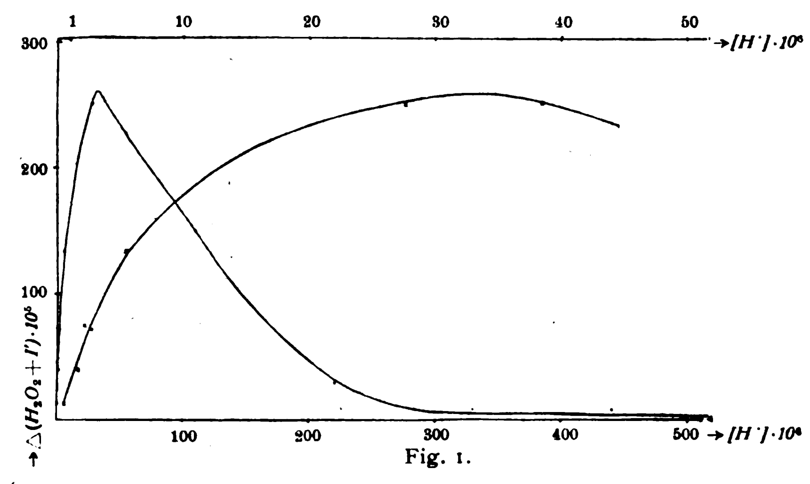


Fig. 1.

Die Möglichkeit des hier angestrebten Effektes ist somit an die Voraussetzung gebunden, daß sich die J′-Katalyse des H_2O_2 in einem ganz bestimmten $H^{\cdot}$-Ionen-Intervall abspielt. Wenn wir vorerst von der allenfalls eben noch angängigen, sehr schmalen Grenzzone jenseits des Neutralitätspunktes absehen, so erfordert die beabsichtigte Umwandlung von Peroxydase in Katalase im H_2O_2-J′-Substrat den Bestand einer geeigneten Azidität, die aber selbstverständlich nicht einfach durch Säurezusatz bewerkstelligt werden darf, der das Ferment sofort in gewohnter Weise als Peroxydase sich betätigen ließe — vielmehr muß die Säure vor Angriff „geschützt" zugegen sein, und diesen „Schutz" bietet nach meinen seinerzeitigen Befunden Jod. Diesbezüglich am empfindlichsten und daher am geeignetesten ist das neutrale Substrat. Ist hier von den beiden sich abspielenden Reaktionen

$$H_2O_2 + J_2 \rightarrow 2J' + 2H^{\cdot} + O_2 \quad (1)$$
$$H_2O_2 + 2J' + 2H^{\cdot} \rightarrow 2H_2O + J_2 \quad . \; . \; (2)$$

die Geschwindigkeit von (1) > Geschwindigkeit von (2), so schafft sich das Jod die — um bei dem Bilde zu bleiben — seinem „Schutzvermögen" angepaßte $H^{\cdot}$-Ionen-Konzentration automatisch in außerordentlich kurzer Zeit und unter praktisch belanglosem Aufbrauch. Die „katalytische" $H^{\cdot}$-Ionen-Konzentration wird infolge ihrer außerordentlichen Bremswirkung nur sehr gering sein können, dies aber ist günstig, da ja nach dem Gesagten Peroxydase $H^{\cdot}$-Ionen-Konzentrationen über etwa $5 \cdot 10^{-4}$ nicht verträgt, und sie bei so ganz niedrigen Aziditäten, den obigen Befunden zufolge, wohl nicht am wirksamsten, aber am widerstandsfähigsten ist. Auf der anderen Seite muß man sich bei Schaffung der Jodkonzentration innerhalb der Grenzen halten, die, in Zusammenhalt mit der sich ausbildenden $H^{\cdot}$-Ionen-Konzentration, die selbst wieder eine Funktion der Jodkonzentration ist, der Peroxydase nicht abträglich werden.

Für bestimmte, hier übrigens nicht ganz geeignete Verhältnisse[1]) habe ich seinerzeit eine (recht komplizierte) Beziehung aufgestellt, welche die Bedingungen für obige Ungleichung vorauszuberechnen gestattet. Einfacher ist es, an der Hand einer passenden Pufferlösung die Richtung des resultierenden, zur Einregulierung führenden Reaktionssinnes festzustellen, der sich unter diesen Bedingungen naturgemäß analytisch grob äußert.

Allen diesen ziemlich komplizierten Verhältnissen gerecht zu werden, war Aufgabe einer großen Zahl von Hilfsversuchen, die das, wie man erkennt, recht schmale Gebiet der dem beabsichtigten Zwecke günstigen Substratzusammensetzungen feststellen sollten. Sie seien im einzelnen hier übergangen; nur eine Versuchsgruppe in diesem

1) Vgl. S. 494.

1) 0,4 n Natriumacetat; diese hohe Konzentration ist aus bereits genannten Gründen (vgl. S. 490 und 491) dem vorliegenden Falle nicht günstig.



Belange mag herausgegriffen werden: Wenn beispielsweise unter den Tab. 3 angeführten Bedingungen, in Gegenwart eines Puffergemisches, das eine H·-Ionen-Konzentration $[H^{\cdot}] = (2 \text{ bis } 3) \cdot 10^{-6}$ aufrechterhält, der Reaktionssinn in ausgesprochener Weise in Richtung von Jodabnahme, also von Acidifizierung verläuft, so besteht Gewißheit, daß bei Weglassung des Puffers, also in ursprünglich neutraler Lösung ($[H^{\cdot}] = 10^{-7}$), aber bei sonst unverändertem Substrat die Reaktion a fortiori — spurenweise — in derselben Richtung vor sich geht; Zugabe von Peroxydase, die die Geschwindigkeit von (2) erhöht, bedingt nun freilich eine Verschiebung des maßgebenden Geschwindigkeitsverhältnisses, hierdurch Herabdrückung der „katalytischen" H·-Ionen-Konzentration und die Möglichkeit einer Umkehrung des Reaktionssinnes, aber auch dieses Verhalten läßt sich von vornherein an der Hand der gleichen Pufferlösung in Gegenwart von Peroxydase feststellen; auch kann man letzterer Eventualität durch entsprechende Herabminderung des Fermentzusatzes begegnen. Jedenfalls geben Substrate, wie das vorhin beispielsweise angeführte, den Boden ab, auf welchem in neutraler Lösung Katalasewirkung von Peroxydase am sichersten zu erreichen ist.

Einige in Verfolg dieses Weges — unter Verwertung des Reaktionsbildes Tab. 3 — erhaltene Beispiele geglückter Umwandlung von Peroxydase in Katalase gibt nachfolgende Tab. 4. Die Jodkonstanz[1]) beweist den Bestand reiner H_2O_2-Katalyse. In den in bekannter Weise berechneten Koeffizienten $2\bar{k}$ kommt die katalatische Funktion der Peroxydase zahlenmäßig zum Ausdruck; dank des sehr geringen H·-Ionen-Niveaus, auf welchem sich hier die Zersetzung abspielt, büßt das Ferment während seiner Wirksamkeit an katalytischer Kraft kaum etwas ein, und diese Konstanz seiner Stärke spiegelt sich in der befriedigenden Konstanz der Geschwindigkeitskoeffizienten wider. In diesen steckt naturgemäß der Einfluß beider Katalysatoren, des J'-Ions und der Peroxydase; unter der einfachsten Annahme additiven Verhaltens ergeben sich die dem Ferment zukommenden Anteile nach Abzug von $2\bar{k}_{P=0} = 1{,}5$; sie sind, wie die nachfolgende Zusammenstellung

Tabelle 3.

H_2O_2: 0,00982
KJ: 0,00160
J_2: 0,00209
CH_3COOH: 0,00408
CH_3COONa: 0,04
$[J_2] = 0{,}00058$; $[J'] = 0{,}00114$; $[J_3'] = 0{,}00046$;
$[H^{\cdot}] = 2{,}2 \cdot 10^{-6}$.

t	H_2O_2	J_2	$k = \frac{1}{t-60} \log \frac{[H_2O_2]_{60}}{[H_2O_2]_t}$
5	0,00950	0,00200	
30	0,00830	0,00120	
60	0,00750	0,00106	
120	0,00614	0,00100	0,00144
185	0,00492	0,00093	0,00146
317	0,00330	0,00095	0,00139

Mittel: 0,00143
$k = 0{,}00329$
$\frac{k}{[J']_{\varkappa}} = 1{,}42$
$\bar{k} = 0{,}71$.

Einstellung in das katalytische Gleichgewicht (Index $\varkappa$) etwa ab t = 60'.

$KJ_{\varkappa} \doteq 0{,}00270$
$J_{2\varkappa} \doteq 0{,}00099$
$[J']_{\varkappa} \doteq 0{,}00232$
$[H^{\cdot}]_{\varkappa} \doteq 2{,}7 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 4.

H_2O_2: 0,01
KJ: 0,00160
J_2: 0,002
$[J'] = 0{,}00113$

Ohne Peroxydase				$P_g = 0{,}05$				$P_g = 0{,}2$				$P_g = 0{,}8$			
t	J_2	H_2O_2	k'	t	J_2	H_2O_2	k'	t	J_2	H_2O_2	k'	t	J_2	H_2O_2	k'
0	0,00199	0,00964		0	0,00203	0,00965		0	0,00203	0,00965		0	0,00199	0,00964	
34		0,00909	0,00075	30		0,00893	0,00112	30		0,00812	0,00250	30	0,00160[1])	0,00600	0,0069
60		0,00876	(0,00086)	60		0,00833	0,00106	60		0,00697	0,00235	60		0,00350	0,0073
120		0,00789	0,00073	120		0,00733	0,00100	180		0,00342	0,00250	180	0,00166	0,00055	0,0069
180		0,00724	0,00069	180	0,00196	0,00605	0,00112	240		0,00270	0,00230	265	0,00161		
240	0,00194	0,00639	0,00075	240		0,00535	0,00107	300	0,00180[1])	0,00225	(0,00211)				
300	0,00193	0,00571	0,00076	300	0,00198	0,00478	0,00102	360		0,00105	(0,00267)				
		Mittel:	0,00073				0,00106				0,00240				0,0070
		k =	0,00168				0,00244				0,00553				0,0161
		$2\bar{k}$ =	1,5				2,2				4,9				14,2

[1]) Kleine Verluste an Jod insbesondere bei höherem Peroxydasegehalt sind, wie wir uns speziell — auch quantitativ — überzeugten, auf einen Verbrauch von Jod durch die organische Fermentsubstanz zurückzuführen. — Eine gewisse — geringfügige — anfängliche Abnahme an Jod erfordert natürlich auch die Einstellung in das katalytische Gleichgewicht.

[1]) Vgl. Anm. 1 S. 491.

zeigt, der Peroxydasekonzentration proportional, diese beschleunigt also die H_2O_2-J'-Reaktion — innerhalb gewisser Grenzen[1]) — proportional ihrer Konzentration[2]):

P	$2\bar{k}$	$2\bar{k} - 1{,}5$	$\frac{2\bar{k} - 1{,}5}{P}$
0	1,5		
0,05	2,25[3])	0,75	15
0,20	4,9	3,4	17
0,80	14,2	12,7	16
		Mittel	16

Die Rolle eines Säurezusatzes zeigt Tab. 5. In ganz mäßigen, relativ zu dem sich ausbildenden Säurebetrag verschwindenden Mengen naturgemäß einflußlos (Tab. 5a und 5b), setzt bei irgend größerer Konzentration alsbald der in den Vorversuchen festgestellte, die Peroxydase langsam schädigende „Zeiteffekt" ein, was in einem Abfallen der Geschwindigkeitskoeffizienten zum Ausdrucke kommt (5c und 5d), um bei noch größeren, absolut aber noch immer recht kleinen Zusätzen den Peroxydase-, bzw. Katalase-Effekt überhaupt ganz zu vernichten (5e).

Wenn die Verhältnisse so getroffen sind, daß bei hinreichendem H·Ionen-Reservoir, also in Gegenwart von Pufferlösungen, die dem betreffenden Peroxydasegehalt entsprechende katalytische Gleichgewichtseinstellung unter analytisch nachweislichem Substanzaufbrauch in der Richtung von Jodentbindung erfolgt, die dann natürlich beschleunigt verläuft, so läßt sich erreichen, daß hinlängliche Abschwächung, bzw. Abtötung des Fermentes unter dem Einfluß des Substrats, insbesondere des sich mehrenden Jods, zeitlich erst nach Überschreiten jener stationären Gleichgewichtslage eintritt, die dem fermentfreien System entspricht. Die Folge ist Absinken des Jods nach vorausgegangenem Anstieg, also die eigenartige Erscheinung von vor- und rückläufiger Konzentrationsbewegung innerhalb derselben Lösung, mit

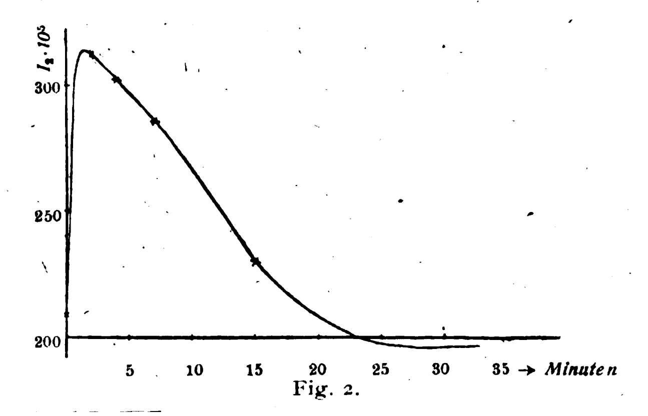


Fig. 2.

[1]) Vgl. S. 492.

[2]) Sowie proportional dem H_2O_2-Gehalte; der Zusammenhang mit der J'-Konzentration wird durch obige Berechnung natürlich nicht berührt.

[3]) In Zusammenhalt mit den beiden erstangeführten Versuchen der Tab. 5.

Tabelle 5.

H_2O_2 : 0,01
KJ : 0,00160
J_2 : 0,002
P_3 : 0,05
$[J'] = 0{,}00113$

$$k'_{P=0} = \frac{0{,}00113 \cdot 1{,}5}{2{,}3} = 0{,}00074$$

a: HCl = $1 \cdot 10^{-7}$

t	J_2	H_2O_2	k'
0	0,00209	0,00968	
35		0,00872	0,00129
60	0,00206	0,00800	(0,00138)
120		0,00697	0,00108
180		0,00600	0,00115
240		0,00537	0,00106
276	0,00104	0,00485	0,00108
		Mittel:	0,00113
		k =	0,00260
		$2\bar{k}$ =	2,3

b: HCl = $1 \cdot 10^{-6}$

t	J_2	H_2O_2	k'
0	0,00209	0,00968	0,00102
60	0,00205	0,00832	0,00109
120		0,00707	0,00113
180		0,00602	0,00114
240		0,00537	0,00107
300	0,00191	0,00470	0,00105
			0,00108
			0,00249
			2,2

c: HCl = $2 \cdot 10^{-5}$

t	J_2	H_2O_2	k' total	k' part.
0	0,00217	0,00962		
30		0,00860	0,00162	0,00162
60	0,00198	0,00793	0,00140	0,00114
120		0,00678	0,00127	0,00113
180		0,00575	0,00124	0,00119
240	0,00204	0,00515	0,00113	} 0,00087
270	0,00204	0,00480	0,00111	

d: HCl = $2 \cdot 10^{-4}$

t	J_2	H_2O_2	k' part.
0	0,00217	0,00962	
30		0,00847	0,00184
60	0,00218	0,00778	} 0,00135
120		0,00641	
180		0,00553	0,00107
240		0,00485	0,00095
300	0,00220	0,00440	0,00070

e: HCl = $1 \cdot 10^{-3}$

t	J_2	H_2O_2
0	0,00198	0,00963
10		0,00935
30		0,00915
60		0,00890
120	0,00254	0,00884
180		0,00849
240		0,00810
300	0,00268	0,00780

dem Bruttoeffekt reiner Katalasewirkung innerhalb der Zeitdauer zwischen der Passierung des gleichen Jodniveaus einmal in auf-, dann in absteigender Richtung. Tab. 6, Fig. 2 illustriert einen solchen Fall, der sich übrigens auch noch krasser gestalten läßt.

Um zu entscheiden, ob und inwieweit Peroxydase auch noch jenseits des Neutralitätspunktes bei beginnendem Überwiegen von OH'-Ionen wirksam ist[1]), haben wir versucht, ob es Kombinationen gibt, die etwa auch ohne den die Säuerung veranlassenden Jodzusatz Katalaseeffekt zeigen. Die theoretischen Gesichtspunkte sind durch die Forderung gegeben, daß sich das katalytische Gleichgewicht zwar auf der OH'-Seite, aber möglichst benachbart dem Neutralitätspunkte einstelle, also offenbar kleine Geschwindigkeit der H_2O_2-J'-Reaktion, mithin kleine J'- und mäßige Peroxydase-Konzentration. Einige erfolgreiche Versuche sind in Tab. 7 und 8 enthalten: In ersterer ist der Effekt, der sich unter diesen Verhältnissen naturgemäß nur in engen Grenzen halten kann, ein wenig unsicher — er wird, wie vorauszusehen, durch Jodzusatz wesentlich verstärkt —, in Tab. 8 tritt er ganz deutlich hervor; es läßt sich schätzen, daß hier die OH'-Ionen-Konzentration in der Größenordnung 10^{-7} gelegen ist. Die Aktivität der Peroxydase greift also in der Tat ein ganz klein wenig in alkalisches Gebiet über.

Ausführlichere Angaben sollen an anderer Stelle erfolgen. Aber es entbehrt am Schlusse vielleicht nicht eines gewissen Interesses, den Gesamtkomplex der Erscheinungen zusammenzufassen, wie er sich an dieser Fermentreaktion dem beschreibenden Beobachter fallweise darbietet: Katalasewirkung von Peroxydase, also Sauerstoffentbindung an Stelle von Sauerstoffaktivierung, der gewöhnlichen Funktion dieses Fermentes; Entgiftung, bzw. Belebung des Enzyms durch Jod, das sonst doch wohl weit eher Enzymgift ist; pendelartiger Auf- und Abstieg der Konzentration einer Substratkomponente während der Enzym-

Tabelle 6.

H_2O : 0,01190
KJ : 0,00160
J_2 : 0,00209
CH_3COOH : 0,01236
CH_3COONa : 0,04
P_3 = 0,1
[J'] = 0,00113

t	J_2	H_2O_2	k'
0	0,00209	0,01190	
2	0,00312		
4	0,00302		
7	0,00286		
15	0,00230		
26	0,00198		
32	0,00196	0,00836	0,0048
50	0,00200[1])		

k = 0,0110
$2\bar{k}$ = 10

Tabelle 7.

H_2O_2 : 0,00920
[J'] = 0,00050

KJ = 0,00050						KJ = 0,00063			
Ohne Peroxydase			P_4 = 10 ccm[1])			P_4 = 10 ccm[2]); J_2 = 0,00100			
t	H_2O_2	k'	t	H_2O_2	k'	t	J_2	H_2O_2	k' part.
0	0,00920		0	0,00920		0	0,00100	0,00920	
60	0,00873	0,00038	120	0,00810	0,00046	60		0,00713	0,00184
180	0,00786	0,00038	180	0,00766	0,00044	90		0,00640	0,00156
			270	0,00686	0,00047	120	konstant	0,00573	0,00160
						155		0,00530	0,00103
						215		0,00470	0,00084
	Mittel:	0,00038			0,00046				
	k = 0,00087			k = 0,00106				$k_{Anfg.}$ = 0,00423	
	$2\bar{k}$ = 1,74			$2\bar{k}$ = 2,1				$2\bar{k}$ = 8,5	

Tabelle 8.

H_2O_2 : 0,00963
KJ : 0,00115
P_3 = 0,2

t	H_2O_2	k' part.
0	0,00963	
60	0,00800	0,00134
120	0,00695	0,00102
180	0,00615	0,00088
240	0,00550	0,00083
270	0,00525	0,00064

$k_{Anfg.}$ = 0,00308
$2\bar{k}$ = 2,7

[1]) Vgl. S. 492.

[1]) Die Abnahme ist streng reproduzierbar; sie ist erwiesenermaßen nicht etwa durch sekundäre Einflüsse, wie Jodverbrauch durch organische Substanz oder dgl., bedingt.

[2]) Um genaue Identität zu erzielen, wurde die Peroxydase zunächst gelöst und aus gemeinsamer Lösung zugesetzt.

tätigkeit; Fermentwirkung und Fermentkonzentration stellenweise symbat, stellenweise antibat verlaufend; das Substrat mit wachsender Konzentration enzymvergiftend wirkend[1]), usw. Wie schwer, ja wie aussichtslos wäre es gewesen, diese Besonderheiten aufzuklären ohne Kenntnis des Mechanismus der Bruttoreaktion, und wie durchsichtig erscheint der Sachverhalt dank des gewonnenen Einblicks!

[1]) Die beiden letztgenannten Effekte ergeben sich leicht aus den obigen Ausführungen.

Der Akademie der Wissenschaften in Wien danke ich für die mir zugebilligte Subvention, aus der ein Teil der Kosten vorstehender Untersuchung bestritten werden konnte.

Herr Prof. Dr. H. von Halban-Würzburg:

DIE LICHTABSORPTION DES CHLORS.

(Nach Versuchen von Herrn K. Siedentopf.)

Obwohl die Lichtabsorption der elementaren Gase unter verschiedenen Gesichtspunkten von Interesse ist, sind wir von ihrer genauen Kenntnis noch weit entfernt. Speziell über das Chlor, dessen Lichtabsorption vor allem vom photochemischen Standpunkt von Bedeutung ist, liegen mehrere Untersuchungen vor[1]), die aber nur den ungefähren Verlauf der Absorptionskurve für einen Teil des Spektrums, nicht aber ihre genaue Größe ergeben haben. Die Schwierigkeit besteht darin, daß das Chlor im größten Teil des sichtbaren Spektrums sehr schwach absorbiert, und während bisher im Ultraviolett überhaupt keine wirklich genauen Messungen der Lichtabsorption möglich waren, versagten die üblichen Methoden auch im Sichtbaren gegenüber sehr schwach absorbierenden Objekten. Man hat sich deshalb mit der Angabe begnügt, daß oberhalb einer gewissen Wellenlänge Chlor vollkommen lichtdurchlässig sei. Die Überwindung dieser Schwierigkeiten wird nun durch eine kürzlich beschriebene[2]) photoelektrische Anordnung ermöglicht, die gestattet, die Lichtabsorption bis zu der durch die Durchlässigkeit des Uviolglases der Zellen vorläufig gesteckten Grenze von etwa 254 $\mu\mu$ herab genau zu messen und besonders auch geringe Absorption noch zu fassen. Wir haben deshalb die Messung der Lichtabsorption des Chlors mit dieser Anordnung in Angriff genommen. Bezüglich der Einzelheiten der Apparatur sei auf die ausführliche Beschreibung in der angeführten Veröffentlichung verwiesen und hier nur bemerkt, daß die für die Verwendung von Gefäßen mit großer Schichtdicke erforderlichen Abänderungen vorgenommen wurden.

Auch in bezug auf die experimentelle Durchführung der vorliegenden Untersuchung soll hier nur das Wesentlichste gesagt werden, weil eine ausführliche Veröffentlichung darüber in der Zeitschrift für physikalische Chemie erscheint.

[1]) Vgl. Miß Laird, Astrophys. Journ. **14**, 85 (1901); Coehn und Stuckardt, Ph.Ch. **21**, 734 (1916); Le Blanc, Kangro und Audrich, Z.El.Ch. **25**, 229 (1918); Noddack, Z.El.Ch. **25**, 229 (1918); Göhring, Z.El.Ch. **27**, 511 (1921); Trautz und Stäckel, Z.a.Ch. **122**, 81 (1922); Baly und Barker, Soc. **119**, 653 (1921).

[2]) H. v. Halban und K. Siedentopf, Ph.Ch. **100**, 208 (1922).

Das verwendete Chlor wurde z. T. aus einer Bombe entnommen, z. T. aus reinstem MnO_2 und HCl dargestellt[1]) und über $CaCl_2$ und P_2O_5 getrocknet. Als Meßgefäße dienten zugeschmolzene Röhren mit aufgekitteten Quarzplatten. Die Schichtdicke variierte zwischen 0,78 und 84,7 cm. In dem Gebiet größter Durchlässigkeit wären noch viel größere Schichtdicken erwünscht gewesen, man konnte aber nicht weiter gehen, weil dabei Lichtverluste entstehen, die schon bei diesen Strecken bedenklich wurden.

Die Konzentration des Chlors wurde nachträglich titrimetrisch ermittelt.

Als Lichtquelle diente zuerst eine Quarzlampe mit Quecksilber-, dann eine solche mit Amalgamfüllung, für einige besondere Messungen eine hochbelastbare Nitralampe mit Quarzfenster nach Gehlhoff[2]).

Innerhalb des Gebietes zwischen 254 und 436 $\mu\mu$ wurden bei jeder Wellenlänge eine größere Anzahl — bis zu 16 — Werte des Extinktionskoeffizienten ermittelt. Leider mußte die Untersuchung vorläufig abgebrochen werden, als für das Gebiet oberhalb 436 $\mu\mu$ bei jeder Wellenlänge erst 2 bis 4 Werte ermittelt waren, weil die Amalgamlampe sich trübte und übrigens Herr Siedentopf verhindert war, die Arbeit fortzusetzen.

Als Beispiel[3]) einer Messungsreihe im Sichtbaren seien hier die bei der Hg-Linie 436 $\mu\mu$ erhaltenen Werte angeführt (Tabelle 1). In der Tabelle ist in der ersten Spalte die Linie (Wellenlänge und Element), in der zweiten die Versuchsnummer angegeben. Aus der dritten Spalte ist zu ersehen, ob Bombenchlor oder aus HCl und MnO_2 dargestelltes Chlor verwendet wurde. In der vierten Spalte ist die Konzentration in Mol pro Liter, in der fünften die Schichtdicke in cm, in der sechsten die Methode der Messung (Sektor oder Keil)[4]), in der siebenten die Lichtschwächung, d. h. der Logarithmus des Verhältnisses zwischen

[1]) Vgl. Wöhler und Streicher, B. **46**, 1596 (1913).

[2]) Z.techn.Ph. **1**, 225 (1920).

[3]) Das vollständige Versuchsmaterial findet sich in der ausführlichen Veröffentlichung in der Zeitschrift für physikalische Chemie.

[4]) Vgl. Ph.Ch. **100**, 208 (1922).

Tabelle 1.

436 $\mu\mu$.

λ	Nr.	Cl	c	d	Messung	$\log \frac{J_0}{J}$	ε	Mittel
436 Hg	2	Bo	0,04133	9,67	S	0,6465	1,617	1,636
	2	Bo	0,04133	4,92	S	0,3297	1,621	± 0,002
	3	Bo	0,04084	9,67	S	0,6492	1,644	
	3	Bo	0,04084	9,67	K	0,6472	1,639	
	3	Bo	0,04084	4,92	S	0,3305	1,644	
	3	Bo	0,04084	4,92	K	0,3299	1,642	
	4	Bo	0,04085	9,67	S	0,6419	1,625	
	4	Bo	0,04085	4,92	S	0,3290	1,637	
	6	Bo	0,04076	15,26	S	1,0071	1,635	
	6	Bo	0,04076	9,67	S	0,6424	1,630	
	12	Mn	0,03907	9,67	S	0,6187	1,638	
	12	Mn	0,03907	9,67	K	0,6194	1,640	
	12	Mn	0,03907	4,92	S	0,3202	1,665	
	13	Mn	0,01058	15,26	S	0,2617	1,620	
	21	Bo	0,04009	9,67	S	0,6353	1,639	
	21	Bo	0,04009	4,92	S	0,3241	1,643	

der Stärke des eintretenden und durchgelassenen Lichtes, in der achten der molare Extinktionskoeffizient gegeben. In der letzten Spalte findet sich der Mittelwert mit seinem wahrscheinlichen Fehler. Die Abweichung der Einzelwerte vom Mittel beträgt in dieser Reihe durchschnittlich 0,5%, im Maximum 1,8%. Bei einzelnen Wellenlängen waren die Fehler auch etwas kleiner.

Als Beispiel einer Messungsreihe im Ultraviolett mögen die bei 334 $\mu\mu$ erhaltenen Werte dienen (Tabelle 2). Diese Wellenlänge entspricht dem Maximum der Absorption. Wie man aus den Zahlen der vierten Spalte ersieht, wurde die Konzentration im Verhältnis etwa 1 : 10 variiert, das Beersche Gesetz ist also sehr gut bestätigt. Die Abweichungen der Einzelwerte vom Mittel sind hier zufällig kleiner als bei 436 $\mu\mu$, die größte beträgt 0,7%.

Tabelle 2.

334 $\mu\mu$.

λ	Nr.	Cl	c	d	Messung	$\log \frac{J_0}{J}$	ε	Mittel
334 Hg	3	Bo	0,04133	0,784	K	2,0854	65,13	65,53
	7	Bo	0,01584	0,784	S	0,8178	65,85	± 0,15
	9	Bo	0,004266	1,910	S	0,5373	65,95	
	13	Mn	0,01058	0,784	S	0,5409	65,19	

In Tabelle 3 sind die Mittelwerte für alle Wellenlängen zusammengestellt. In der dritten Spalte findet sich unter α die von manchen Autoren benützte Konstante $\alpha = \frac{1}{d} \log \frac{J_0}{J}$, bezogen auf die bei 0° und 760 mm Druck herrschende Konzentration [2]).

[2]) Diese ist

$$c = \frac{1{,}293 \cdot 2{,}490}{70{,}92} = 0{,}04538.$$

(Vgl. M. Pier, Ph.Ch. **62**, 385 (1908). Es ist also $\alpha = 0{,}04538 \cdot \varepsilon$.

Tabelle 3.

λ	ε	α
254	0,239	0,01085
265	1,235	0,0556
280	7,39	0,335
289	16,75	0,759
297	26,57	1,206
303	35,2	1,595
313	53,3	2,418
334	65,5	2,97
366	27,17	1,233
405	3,99	0,1808
436	1,636	0,0744
472	0,402	0,0182
480	0,234	0,0106
496	0,1263	0,00455
509	0,0452	0,00205
546	0,00172	0,00077
579	0,0003	0,000014
614	0,049	0,0022
643	0,039	0,0018

Wie schon erwähnt, hat man das Chlor oberhalb einer gewissen Grenze als völlig durchlässig betrachtet. Unsere Messungen zeigen nun, daß tatsächlich das Chlor überall absorbiert und daß sich die Absorption auch messen läßt. Bei 546 $\mu\mu$ einer Wellenlänge, die oberhalb der erwähnten Grenze liegt, über welche übrigens die Angaben etwas schwanken, ergaben sich für ε die Werte 0,00170; 0,00176; 0,00171.

Die Messungen sind also durchaus reproduzierbar, trotzdem hier bei einer Schichtdicke von 84,7 cm nur 1,5% absorbiert werden. Bei 579 $\mu\mu$ erhielten wir ziemlich stark schwankende Zahlen (0,00029; 0,00042; 0,00028). Hier werden allerdings nur 2 bis 3 Promille absorbiert. Trotzdem steht die Größenanordnung der Absorption fest. Wesentlich ist nun, daß die Absorption oberhalb des Gelb unzweifelhaft ansteigt. Die Messungen bei den roten Linien 614 und 643 $\mu\mu$ sind zwar wegen der hier schon geringen Empfindlichkeit der Zellen mit außerordentlichen Schwierigkeiten verknüpft, man muß bis an die Grenze der Belastung gehen, die die Zellen vertragen, aber die wenigen Messungen stellen doch den Anstieg außer Zweifel (0,045; 0,052; 0,049, bei 614 $\mu\mu$, bzw. 0,033; 0,042; 0,041 bei 643 $\mu\mu$). Deutlicher geht der Verlauf der Absorption aus der Kurve hervor (vgl. Fig. 1). Bezüglich des Maximums im Rot ist zu sagen, daß es durch die vorliegenden Messungen zwar wahrscheinlich gemacht wird, aber mit besseren Hilfsmitteln (lichtstärkerer Optik) nachkontrolliert werden soll.

Von Interesse scheint besonders im Zusammenhang mit den Diskussionen über die photochemische Primärreaktion der Verlauf der Kurve in der Gegend, die der Dissoziationswärme des Chlormoleküls entspricht. Für diese geben v. Wartenberg und Henglein [1]) und Trautz und Stäckel [2]) etwa

[1]) B. **55**, 1003 (1922).

[2]) Z.a.Ch. **122**, 81 (1922).

70000 cal an. Das entspräche etwa 400 $\mu\mu$. In dieser Gegend weist die Kurve keine Bande, nur einen schwach ausgeprägten Wendepunkt auf. Es darf vielleicht daran erinnert werden, daß auch der Wasserstoff keine Bande in der Gegend aufweist, die seiner Dissoziationswärme entspricht. In einer ganz kürzlich erschienenen Arbeit nimmt Henglein auf Grund der Analogie mit den anderen Halogenen

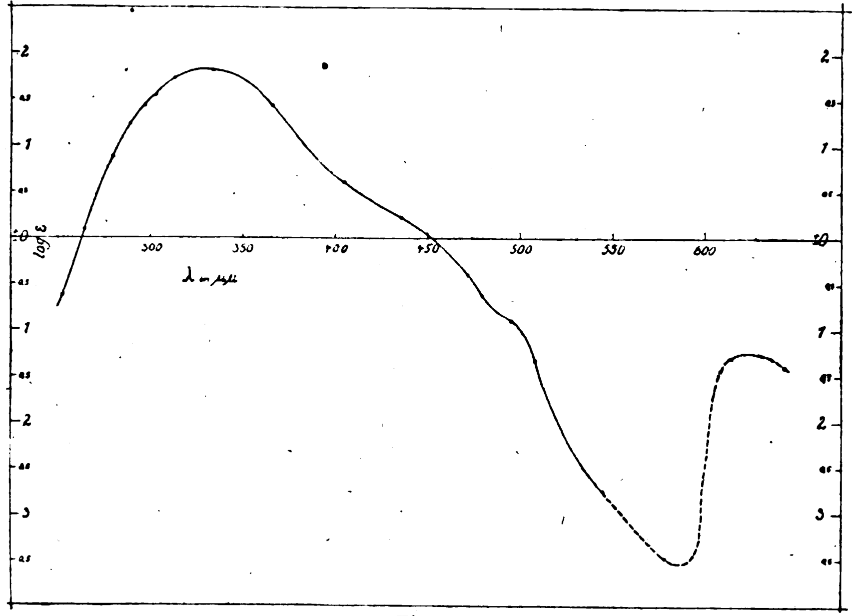


Fig. 1.

für die Dissoziationswärme des Chlors den Wert 54000 an. Dem entspräche etwa 528 $\mu\mu$. Dort zeigt unsere Kurve eine sehr schwache Erhöhung, der man kaum Bedeutung zuschreiben wird. Man kann allerdings überhaupt die Frage aufwerfen, welche Bedeutung den von uns erhaltenen Werten in dem Gebiet zukommt, wo sich das Absorptionsspektrum bei Anwendung sehr großer Dispersion in Linien auflösen läßt — nach Miß Laird oberhalb 480 $\mu\mu$, ihre Messungen reichen nur bis 535 $\mu\mu$. Praktisch dürfte es aber gleichgültig sein, ob sich bei Anwendung genügend großer Dispersion das Spektrum in Linien auflösen läßt, wenn es nur für die eingehaltenen Versuchsbedingungen als kontinuierlich betrachtet werden kann, was bei unseren Messungen wohl zweifellos der Fall ist.

Trautz und Stäckel haben Messungen mit dem König-Martensschen Spektropnotometer veröffentlicht, auf Grund deren sie die Absorptionskurve des Chlors zwischen 420 und 440 $\mu\mu$ als vollkommen horizontal bezeichnen. Die Kurve soll hier einen ausgesprochenen Absatz aufweisen. Ein solcher Verlauf stünde mit unseren Ergebnissen nicht im Einklang. Um die Frage zu entscheiden, haben wir noch, um die Lücke zwischen den Hg-Linien in diesem Gebiet auszufüllen, Messungen zwischen 384 und 450 $\mu\mu$ angestellt, bei denen eine hochbelastete Glühlampe mit Quarzfenster nach Gehlhoff, wie sie auch Trautz und Stäckel benutzten, als Lichtquelle diente. Die Ergebnisse (vgl. Fig. 2) zeigen, daß die Kurve kein horizontales Stück aufweist, der Extinktionskoeffizient steigt zwischen 440 und 420 $\mu\mu$ um 75%[1]).

Mellor[2]) hatte bei der Chlorknallgasreaktion und v. Cordier[3]) bei der Reaktion zwischen Chlor und Silber beobachtet, daß diese Reaktionen im Licht, welches durch feuchtes Chlor gegangen ist, sehr viel langsamer verlaufen als wenn trockenes Chlor als Lichfilter gedient hat. Es hatte also den Anschein, als ob feuchtes Chlor sehr viel stärker absorbiere als trockenes. Allerdings zeigen schon die photochemischen Messungen von Le Blanc, Audrich und Kangro, daß der Unterschied in der Absorption keinesfalls sehr groß sein kann, es schien aber doch geboten, die Frage exakt zu beantworten.

Es wurden deshalb Vergleichsmessungen gemacht, bei denen einmal das Chlor,

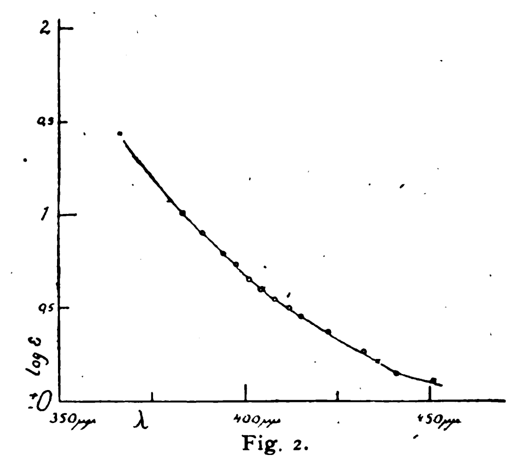


Fig. 2.

wie bei allen bisher besprochenen Messungen, über Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd getrocknet, das andere Mal durch Wasser geleitet wurde; der Gesamtdruck war in beiden Fällen gleich dem Atmosphärendruck. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Sie zeigen, daß das feuchte Chlor ein wenig (um 0,9%)

---

[1]) Die Kreise bedeuten Messungen mit der Gehlhofflampe, die Kreuze solche mit der Quecksilberlampe.
[2]) Soc. **81**, 1289 (1902).
[3]) Wi.Mo. **21**, 655 (1900).

Tabelle 4.

λ	d	$\log \frac{J_0}{J}$ trocken	$\log \frac{J_0}{J}$ feucht
436	5,45	0,3758	0,3722
405	5,45	0,8926	0,8849
366	0,784	0,8534	0,8450

schwächer absorbiert. Dieser kleine Unterschied beruht zweifellos auf der durch den Wassergehalt bedingten etwas geringeren Chlorkonzentration.

Feuchtes Chlor absorbiert also an sich nicht stärker und man muß deshalb zur Erklärung der erwähnten Versuche annehmen, daß dort, bei den erwähnten Versuchen, wo ja das als Filter dienende Chlor lange und intensiv belichtet wurde, in dem feuchten Chlor etwas stark absorbierendes entstand, sei es Nebel[3]) oder ein absorbierender Stoff.

[3]) Vgl. Radel, Ph.Ch. **95**, 378 (1920).

Prof. Dr. K. Fajans-München:

BEEINFLUSSUNG DER PHOTOCHEMISCHEN EMPFINDLICHKEIT VON BROMSILBER DURCH IONENADSORPTION.

(Nach Versuchen von W. Frankenburger.)

Es ist eine seit langem bekannte, in der Literatur wohl zuerst von H. Vogel[1]) erwähnte Tatsache, daß die Lichtempfindlichkeit von Bromsilberfällungen im hohen Grade von den Fällungsbedingungen abhängt: die beim Überschuß von Silbernitrat erhaltenen Niederschläge verfärben sich im Tageslicht viel schneller und viel weitgehender als die in Gegenwart eines Überschusses von Alkalihalogenid gefällten. Dieses Verhalten hat in der praktischen Photographie gewisse Anwendungen gefunden, z. B. bei Auskopierpapieren und bei Jodsilber-Kollodiumschichten, zu welchen zur Erhöhung der Lichtempfindlichkeit des Halogensilbers überschüssige lösliche Silbersalze zugefügt werden. In theoretischer Hinsicht wurde jedoch der erwähnten Tatsache keine Beachtung geschenkt. Soweit man überhaupt nach einer Erklärung gesucht hat, sah man sie in einer sekundären, rein chemischen Wirkung des Silbernitrats, auf deren Mechanismus ich später noch zurückkommen werde.

Als K. von Beckerath und ich vor etwa $3^1/_2$ Jahren gelegentlich einer Untersuchung[2]) der Adsorption von Radioelementen an kolloidalen Halogensilberfällungen auf diese Tatsache stießen, ergab sich aus der den Adsorptionsversuchen zugrunde liegenden Vorstellung auch für die erwähnte Abhängigkeit der photochemischen Empfindlichkeit des Halogensilbers von den Fällungsbedingungen eine ganz neuartige Deutung, die versprach, für die allgemeine Theorie der photographischen Prozesse von erheblichem Interesse zu werden. Da die Versuche von Herrn Frankenburger, über die ich heute berichten möchte, wie ich glaube, in wesentlichen Zügen diese neue Deutung bestätigt haben, sei erlaubt zunächst auf die Vorstellungen einzugehen, die uns geleitet haben.

1. Allgemeine Vorstellungen. Es unterliegt heute keinem Zweifel, daß der unter Lichteinfluß im Halogensilber sich abspielende chemische Vorgang unter Halogenabspaltung erfolgt, d. h. wenn wir die Betrachtungen, wie unsere Versuche, auf Bromsilber beschränken, unter Bildung von elementarem Brom verläuft. Den Zustand des zurückbleibenden Silbers wird man bei bindemittelfreiem Bromsilber wohl am besten als den des im überschüssigen Bromsilber kolloidal verteilten elementaren Silbers ansehen; dieses ist für die Verfärbung des Bromsilbers im Licht verantwortlich. Berücksichtigt man nun das Resultat der neuesten röntgenometrischen Messungen[1]), wonach auch scheinbar amorphe Niederschläge von Bromsilber die Gitterstruktur des Kochsalzes besitzen, d. h. die in der Fig. 2 angedeutete Anordnung von positiven Silberionen und negativen Bromionen aufweisen, so zwingt sich die Vorstellung auf: der unter dem Einfluß des Lichtes im Bromsilber stattfindende primäre Vorgang besteht im Übergang eines Elektrons von einem Bromion zu einem Silberion unter Bildung der neutralen Atome von Brom und Silber[2]).

Es ist klar, daß die Arbeit, die aufgewendet werden muß, um diesen unfreiwilligen Übergang des Elektrons herbeizuführen, von den Kräften abhängen wird, die auf das betreffende Elektron in seiner Anfangs- und Endlage ausgeübt werden. Faßt man einen solchen Übergang speziell auf der Oberfläche des Kristallkornes ins Auge, so müssen natürlich die an ihr adsorbierten Stoffe je nach ihrer Natur einen mehr oder weniger starken Einfluß auf die erwähnten Kräfte und somit auch auf die Energetik des Vorgangs ausüben. Nun besteht aber in der Gestaltung der Oberfläche des Bromsilbers ein markanter Unterschied, je nachdem, ob es im Überschuß von Silbernitrat oder von Bromkalium gefällt wurde. Dafür sprechen vor allem die schönen Versuche A. Lottermosers[3]), der

[1]) H. Vogel, Ann. d. Physik, **119**, 497 (1863).

[2]) K. Fajans und K. von Beckerath, Ph.Ch. **97**, 478 (1921).

[1]) R. B. Wilsey, Philos. **42** 262 (1921); F. Haber, B. **55**, 1717 (1922).

[2]) Zum erstenmal wurde diese Auffassung in einem Vortrag in der Münchner Chem. Ges. geäußert; vgl. das Referat Ch.Z. **1921**, 666.

[3]) Näheres und Literaturangaben vgl. S. 499, Sp. 1 Fußnote [2]).

zeigen konnte, daß, wenn die Fällungen in verdünnten Lösungen vorgenommen werden, in Gegenwart von überschüssigem Silbernitrat positiv geladene, beim Überschuß von Bromkalium negativ geladene Sole entstehen. Da die Adsorption der überschüssigen Salze im Falle des AgJ von Lottermoser und Rothe[1]) eindeutig nachgewiesen wurde, ist das folgende auf den Fall des überschüssigen Silbernitrats sich beziehende Bild (Fig. 1a) als die heute plausibelste Darstellung des entstehenden

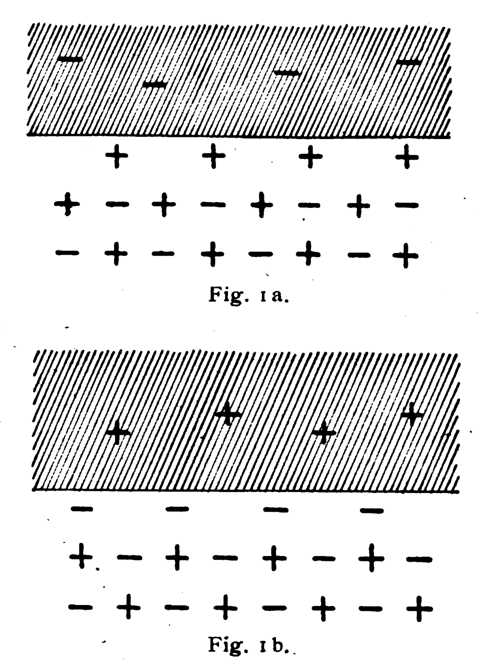


Fig. 1a.

Fig. 1b.

Gebildes anzusehen: die Silberionen werden im dehydratisierten Zustande an die Bromionen der Oberfläche des Bromsilberteilchens angelagert und verleihen ihm die positive Ladung; die zugehörigen in Lösung verbleibenden Nitrationen werden von der positiv geladenen Oberfläche angezogen, jedoch samt ihrer Hydrathülle, die somit als das Zwischenmedium der so entstehenden Helmholtzschen Doppelschicht fungiert. Es sei deshalb dieses Gebilde „Silberkörper" und das entsprechende, in Gegenwart überschüssigen Bromkaliums entstehende negativ geladene (Fig. 1b) „Bromkörper" genannt. Bei den weiteren Betrachtungen können wir die durch die Hydrathülle stark reduzierte elektrostatische Wirkung der Nitrationen vernachlässigen und den Silberkörper durch die Fig. 3 statt durch Fig. 1a darstellen.

Bei der so im Vergleich zum reinen Bromsilber veränderten Oberfläche wird man nach dem Gesagten im allgemeinen eine Veränderung der photochemischen Empfindlichkeit erwarten, deren Sinn sich beim Silberkörper mit gewisser Wahrscheinlichkeit aus einer primitiven elektrostatischen Betrachtung ergibt. Vergleicht man den durch einen Pfeil angedeuteten Übergang des Elektrons vom Bromion zum benachbarten Silberion in den zwei Fällen der Fig. 2 und 3, so sieht man als einzigen Unterschied das Fehlen in Fig. 3 von negativen Brom-

\+ − + − + −
− + − + − +
\+ − + − + −
− + − + − +

Fig. 2.

\+ + +
− + − + − +
\+ − + − + −
− + − + − +

Fig. 3.

ionen in der unmittelbaren Nähe des das Elektron aufnehmenden Silberions, wenn man in erster, sicherlich nur ganz grober Annäherung alle anderen Faktoren (Elektronenaffinität des Bromatoms, Ionisierungsarbeit des Silberatoms, Abstand der Ionen voneinander) in den beiden Fällen als gleich betrachtet. Diese negativen Ionen wirken abstoßend auf das betrachtete Elektron und zwar sowohl in seiner Anfangs- wie in seiner Endlage. Da aber infolge der kleineren Entfernung diese Wirkung in der Endlage stärker ist, ist als Resultat ein den Übergang erschwerender Einfluß der Bromionen auf das Elektron zu erwarten. Das heißt aber, daß im Silberkörper der Übergang unter kleinerem Energieaufwand, also leichter stattfinden sollte als bei normaler Oberfläche, wodurch sich eine Möglichkeit eröffnet, die tatsächlich beobachtete höhere Lichtempfindlichkeit des Silberkörpers von einer neuen Seite anzusehen.

Um die auseinandergesetzte Auffassung experimentell zu stützen, war es nötig zu zeigen, einerseits, daß in der Tat in Gegenwart von überschüssigem Silbernitrat eine genügende Dichte der Bedeckung der Bromsilberoberfläche durch Silberionen resultiert, um diese Oberfläche als verändert ansehen zu können, andererseits, daß die erhöhte photochemische Empfindlichkeit des „Silberkörpers" eben mit dieser Oberflächenveränderung zusammenhängt.

Mit K. von Beckerath vor zwei Jahren publizierte Versuche zeigten bereits, daß für weitere Adsorptionen das Halogensilber sich ganz verschieden

[1]) S. S. 499 letzte Fußnote.



verhält, je nachdem, ob es unter einer Lösung von Silbernitrat oder von Kaliumhalogenid sich befindet: während im letzteren Falle (negative Halogenkörper) das mit Blei isotope Thorium B leicht vom Halogensilber adsorbiert wird, läßt sich im ersten Falle (positive Silberkörper) keine Adsorption dieses Radioelementes feststellen. Auch in photochemischer Hinsicht ergaben einige orientierende Versuche[1]) Resultate, die mit der erwähnten Auffassung im Einklang standen, ohne sie jedoch bündig zu beweisen. Die von Herrn W. Frankenburger mit großer Energie und Selbständigkeit ausgeführten Versuche haben nun die Aufklärung der beiden Punkte wesentlich gefördert.

2. Um zunächst die Besetzungsdichte des Bromsilbers durch Silberionen zu messen[2]), wurde in Bromsilbersolen verschiedenen Dispersitätsgrades einerseits durch ultramikroskopische Zählung der Teilchen deren Größe und somit auch annähernd die Oberfläche bestimmt. Andererseits wurde die Menge der adsorbierten Silberionen folgendermaßen erhalten: Wenn man Bromkalium mit Silbernitrat in verdünnten Lösungen titriert und nach Mohr Kaliumchromat als Indikator benutzt, so verbraucht man bis zum Umschlagspunkt mehr Silbernitrat als der genauen, etwa nach der Gay-Lussacschen Methode zu ermittelnden äquivalenten Menge entspricht. Dies ist zweifellos einer Adsorption von Silberionen an den Bromsilberteilchen zuzuschreiben, was u. a. daraus hervorgeht, daß der Mehrverbrauch bei der Mohrschen Methode um so größer ist, je verdünnter die zur Titration benutzten Lösungen, d. h. je weitergehend der Verteilungsgrad und somit je größer die Oberfläche des ausfallenden Bromsilbers ist. Die auf diese Weise gemessene adsorbierte Menge der Silberionen steht im Gleichgewicht mit derjenigen Konzentration der Silberionen in Lösung, die dem Sättigungspunkt des als Indikator dienenden, gerade ausfallenden Silberchromats entspricht. Aus dessen bekanntem Löslichkeitsprodukt und der Konzentration des Kaliumchromats ($^n/_{200}$) berechnete sich die in der Lösung vorhandene Gleichgewichtskonzentration der Ag-Ionen zu $1{,}8 \times 10^{-5}$ mol/Liter. Das Resultat der infolge erheblicher Messungsfehler nur die Größenordnung der Adsorption ergebenden Versuche war, daß in Berührung mit einer Silberionenlösung von $1{,}8 \times 10^{-5}$ mol/Liter ungefähr jedes sechste bis zehnte Bromion der Bromsilberoberfläche ein überschüssiges Silberion trägt. Leider war es noch nicht möglich, andere Punkte der Adsorptionsisotherme zu ermitteln, doch kann es kaum zweifelhaft sein, daß bei den wesentlich größeren Konzentrationen der Silbernitratlösungen, die unsere Silberkörper bei den photochemischen Versuchen umgaben, eine noch größere Besetzungsdichte anzunehmen ist.

3. Spektrale Sensibilisierung durch adsorbierte Silberionen. Nun soll der Übergang von Elektronen der Bromionen zu den so adsorbierten Silberionen unter kleinerem Energieaufwand erfolgen als zu den normalen Silberionen der Oberfläche. Im Sinne der Einsteinschen Quantenbeziehung heißt das aber, daß es möglich sein müßte, beim Silberkörper die Bildung von neutralen Silber- und Bromatomen mit einem kleineren $h\nu$, d. h. mit langwelligerem Licht herbeizuführen als bei reinem Bromsilber. Ein solcher zu erwartender Unterschied in der spektralen Empfindlichkeit müßte sich auffinden lassen durch eine systematische Untersuchung des Spektralgebietes, in welchem die Zersetzung der verschiedenen Präparate einsetzt. Um den Nachweis der eintretenden Zersetzung zu erleichtern, ist es zweckmäßig, die freiwillige Dunkelreaktion der Wiedervereinigung des im Licht entstehenden Broms und Silbers möglichst auszuschalten, am besten durch Zusatz geeigneter Bromacceptoren zu den belichteten Präparaten. Hat man es mit einem Silberkörper zu tun, so wirkt die ihn umspülende Lösung von überschüssigem Silbernitrat als Bromacceptor, indem sie ja bereits mit molekularem Brom nach der Gleichung

$$Br_2 + AgNO_3 + H_2O = AgBr + HOBr + HNO_3 \quad (1)$$

reagiert, also erst recht atomares Brom abfangen muß. Diese sekundäre, rein chemische Wirkung des überschüssigen Silbernitrats wurde denn auch bis jetzt[1]) als der einzige Faktor angesehen, der für die größere Empfindlichkeit des Silberkörpers im Vergleich mit dem Bromkörper verantwortlich gemacht wurde. Die neue, oben entwickelte Ansicht unterscheidet sich somit von der bisherigen dadurch, daß neben der sekundären (als Dunkelreaktion zu betrachtenden) Wirkung der Silbernitratlösung als Bromacceptor (chemische Sensibilisierung) auch noch eine primäre, optische, spektrale Sensibilisierung durch die adsorbierten Silberionen angenommen wird, die danach als besonders wirksame Elektronenacceptoren angesehen werden. Wie Herr Frankenburger richtig erkannte, müßte sich durch die spektrale Untersuchung eine Entscheidung auch zwischen diesen zwei Ansichten treffen lassen, wenn man dem reinen Bromsilber bzw. dem Bromkörper geeignete Bromacceptoren zusetzt, die nicht zugleich Elektronenacceptoren sind.

Der spektralen Untersuchung wurden somit unterzogen:

a) Silberkörper mit überschüssiger Silbernitratlösung als Bromacceptor,

b) ganz reines trockenes Bromsilber im Hochvakuum mit Quecksilberdampf als Bromacceptor,

[1]) Vgl S. 499, Sp. 2 Fußnote [2]) und K. von Beckerath, Dissertation, München.

[2]) Näheres über die Messung der Besetzungsdichte vgl. K. Fajans und W. Frankenburger, Ph.Ch. 1922.

[1]) Vgl. z. B. J. Plotnikow, Allg. Photochemie 346 (1920).

c) Bromkörper unter kräftigen sauren Bromacceptoren (schweflige Säure oder mit Schwefelsäure versetzte Phenylpropiolsäure $C_6H_5C \equiv C \cdot COOH$).

Das reine Bromsilber wurde nach zwei Methoden gewonnen: einerseits wurden sorgfältig ausgewaschene Fällungen, die aus genau äquivalenten Mengen von $AgNO_3$ und KBr erhalten waren, in Ammoniak gelöst und zuerst im Vakuum des Schwefelsäureexsiccators bei 60°, dann im Hochvakuum bei 350° getrocknet. Andererseits wurde reinstes metallisches Silber durch Einwirken getrockneten Broms oberflächlich mit einer Schicht von Bromsilber überzogen und ebenfalls im Hochvakuum bei 350° getrocknet. Die Silber- und Bromkörper wurden durch Zusammenfügen von Lösungen von $AgNO_3$ und KBr im Verhältnis 5 : 4 bzw. 4 : 5 gefällt und in den verschiedenen Versuchen mehr oder weniger gründlich ausgewaschen.

Als Lichtquelle wurde eine 3000 kerzige Osram-Nitralampe benutzt. Durch eine Reihe von Farbfiltern konnten verschiedene Spektralbereiche ausgeblendet werden. Es seien hier nur einige wenige der benutzten Filter näher charakterisiert, die für die folgende gekürzte Darstellung der Resultate[1]) von Bedeutung sind.

1	2	3	4
Nr.	Grenzen in $\mu\mu$	Farbe	Intensität
1	620 — 670	rot	5,0
2	576 — 720	orange	5,7
9	435 — 480	blau	1,4
10	410 — 510	blau	3,6

Von den in Spalte 2 angegebenen, spektrometrisch festgestellten Grenzen des durchgelassenen Spektralbezirks ist für das Folgende nur die kurzwellige von Bedeutung. Spalte 3 gibt die Farbe des durchgelassenen Lichtes, Spalte 4 die mit einer Thermosäule gemessene relative Intensität der durchgehenden Gesamtstrahlung.

Die Untersuchung des Silberkörpers ergab nun, daß er sich unter allen, auch unter dem roten Filter bis zu einem gewissen Grade verfärbt, was die oft gemachte Beobachtung bestätigte, daß der Silberkörper auch im roten Dunkelkammerlicht seine ursprüngliche weißliche Farbe nicht beibehält, sondern stets merklich grau wird. Dagegen blieb sowohl das reine Bromsilber (mit Quecksilberdampf), wie auch der Bromkörper unter den sauren Bromacceptoren unter den Filtern 1—9 auch nach 10 Stunden langer Bestrahlung vollkommen intakt: ihre citronengelbe Farbe änderte sich nicht im geringsten. Wurde jedoch das bis 410 $\mu\mu$ durchlässige „Blaufilter“[2]) benutzt, so setzte eine Verfärbung ein, die sich schon nach etwa 30 Minuten bemerkbar machte und sich bei längerer Bestrahlung weiter vertiefte.

[1]) Näheres über die photochemischen Versuche vgl. W. Frankenburger Ph.Ch. 1922 und Dissertation München.

[2]) Wenn auch das Filter 10 blau erscheint, so ist es, wie der Vergleich mit dem Filter 9 zeigt, natürlich die nur durch das erstgenannte Filter durchgehende violette Strahlung zwischen 410 $\mu\mu$ und 435 $\mu\mu$, die im Falle des reinen Bromsilbers wirksam ist.

Es war nun noch zu beweisen, daß sowohl beim Silber- als auch beim Bromkörper der beobachtete Effekt in der Tat in der Zersetzung des Bromsilbers besteht und nicht etwa im Falle des Silberkörpers in dem Zerfall des überschüssigen Silbernitrats, d. h. es war nicht allein die durch die Verfärbung sich bemerkbar machende Bildung des Silbers, sondern auch das Entstehen von Brom nachzuweisen. Daß beim Silberkörper schon unter dem roten Farbfilter eine deutliche Bromabspaltung erfolgte, wurde auf zwei Wegen nachgewiesen, von denen hier nur der überzeugendere näher beschrieben sei. Bei der Bromaufnahme durch die als Bromacceptor wirkende Silbernitratlösung wird, wie die Gl. (1) zeigt, unterbromige Säure gebildet. Diese läßt sich[1]) mit einem Stickstoffstrom zum Teil wenigstens aus der Lösung entfernen und in Lauge auffangen, mit der sie unter Bildung von Bromid und Bromat reagiert. Die auf diese Weise in der Lauge entstehenden Bromionen wurden nach Ansäuern der Lösung und Zusatz von $AgNO_3$ nephelometrisch gemessen. Wie zahlreiche Vergleiche mit Nullversuchen, bei welchen der Silberkörper unbelichtet blieb, zeigten, erfolgt schon unter dem roten 620 $\mu\mu$-Filter eine sicher nachweisbare Brombildung.

Während in den Nullversuchen die Lösung eine Trübung gab, die einem Gehalt von etwa $2 \cdot 10^{-6}$ n Bromionen entsprach (herrührend von Verunreinigungen der Lauge), waren nach 3-stündiger Belichtung im Durchschnitt $5 \cdot 10^{-6}$ n Bromionen festzustellen. Da eine $2 \cdot 10^{-6}$ n Lösung von einer $2{,}5 \cdot 10^{-6}$ n noch eben bequem zu unterscheiden war, übertrifft die festgestellte Zunahme von $3 \cdot 10^{-6}$ n um das Sechsfache die Empfindlichkeitsgrenze der Methode.

Bei der Zersetzung des Bromkörpers wird das gebildete Brom durch den zugesetzten Acceptor sogleich zu Bromionen reduziert und ist somit durch die Vermehrung der Bromionenkonzentration in der umgebenden Lösung nachzuweisen. Auch für diesen Nachweis wurde die nephelometrische Methode angewandt, wobei sich ergab, daß entsprechend dem durch Beobachtung der Verfärbung des Bromsilbers gemachten Befund unter dem 435 $\mu\mu$-Filter noch keine, wohl aber unter dem 410 $\mu\mu$-Blaufilter eine nachweisbare Bromabgabe stattfindet.

Diese Resultate entsprechen also durchaus den Erwartungen: es ist ein kleineres $h\nu$ (Wellenlänge $>$ 620 $\mu\mu$), d. h. kleinere Energiezufuhr genügend, um das Bromsilber zu zerlegen, wenn es als „Silberkörper“ vorliegt als im Falle des reinen Bromsilbers oder des „Bromkörpers“ unter sauren Bromacceptoren (nötige Wellenlänge $<$

[1]) Vgl. R. Schwarz und H. Stock, Ber. d. D. Chem. Ges. **54**, 2111 (1921).



435 $\mu\mu$). Die überschüssige Silbernitratlösung, die den Silberkörper umgibt, spielt also nicht nur die Rolle eines Bromacceptors, sondern sie bewirkt auch eine spektrale Sensibilisierung des Bromsilbers, d. h. sie beeinflußt den primären Lichtvorgang. Bevor wir eine weitere gewichtige Stütze dafür anführen, daß diese spektrale Sensibilisierung den adsorbierten Silberionen zuzuschreiben ist, sei ein anderes System besprochen, in welchem durch Adsorption von negativen Ionen ein ähnlicher Effekt erzielt wird.

4. Spektrale Sensibilisierung des Bromsilbers durch adsorbierte Hydroxylionen (Sauerstoffionen). Wenn man einen gut ausgewaschenen Bromkörper statt unter sauren Bromacceptoren, wobei er ja erst für Violett empfindlich ist, unter alkalischen Lösungen, nämlich $^n/_{10}$ NaOH, NH_3, Na_2CO_3 (die Hydroxylionen dieser Lösungen fungieren als Bromacceptoren) belichtet, so zeigt sich unter allen Filtern, auch unter dem 620 $\mu\mu$-Rotfilter, eine deutliche Verfärbung des Präparates, die im Dunkeln nicht zu beobachten ist. Um zu einer Deutung dieser Tatsache zu gelangen, muß berücksichtigt werden, daß Hydroxylionen (Sauerstoffionen) nach der Adsorptionsregel von F. Paneth gut vom Bromsilber adsorbiert werden müssen, da ja das Silberhydroxyd (Oxyd) ein schwer löslicher Stoff ist[1]). Es werden deshalb die den Bromkörper oberflächlich bedeckenden Bromionen zum Teil in Austausch mit den Hydroxylionen (Sauerstoffionen) der Lösung treten, so daß wir die Oberfläche teilweise als mit einer dünnen Schicht von Silberhydroxyd (Oxyd) bedeckt ansehen können.

Es drängte sich deshalb die Vermutung auf, daß die beobachtete Sensibilisierung für langwellige Strahlen unter alkalischen Lösungen der Zersetzung nicht des Bromsilbers, sondern der auf der Oberfläche gebildeten Adsorptionsschicht des Silberhydroxyds (Oxyds) entspricht. Es war deshalb von großem Interesse, die spektrale Empfindlichkeit des Silberoxyds selbst zu untersuchen. Dabei wurde die Tatsache verwertet, daß unzersetztes braunes Silberoxyd mit Salzsäure völlig weißes Chlorid ergibt; enthält jedoch das Oxyd durch Zersetzung (in Licht oder Hitze) entstandene Silberkeime, so erhält man ein gefärbtes Photochlorid. Auf diesem Wege wurde gefunden, daß das Silberoxyd schon unter dem 620 $\mu\mu$-Rotfilter eine Zersetzung erleidet. Dadurch gewinnt die obige Ansicht über den Grund der sensibilisierenden Wirkung der alkalischen Lösungen eine gewichtige Stütze.

5. Aufhören der Sensibilisierung nach Zersetzen der Adsorptionsschicht. Als letztes und zwar bündiges Argument dafür, daß die für rot sensibilisierende Wirkung der gleichzeitig als Bromacceptoren wirkenden Lösungen von Silberionen einerseits, von Hydroxylionen andererseits auf der Bildung einer dünnen Adsorptionsschicht beruht, die eine andere spektrale Empfindlichkeit als das reine Bromsilber besitzt, diene die Feststellung, daß die Zersetzung sowohl des Silberkörpers, als auch des „Hydroxydkörpers" im roten Licht nur sehr geringfügig ist. Es gelang nicht, unter dem Rotfilter, auch nach noch so langer Fortsetzung der Belichtung, die Verfärbung des Silberkörpers über einen grauen Ton zu steigern, während man im weißen Licht sehr bald zu ganz schwarzen Produkten gelangt. Auch die Bromabspaltung hörte unter den gewählten Bedingungen beim Rotfilter nach 3 Stunden auf: die danach vorgeschalteten Vorlagen mit frischer Lauge zeigten nicht die geringste Zunahme von Bromionen. Dieses Resultat steht mit der entwickelten Vorstellung im besten Einklang: wegen der Bildung von elementarem Silber auf der Oberfläche hat man es nicht mehr mit einer sauberen, durch überschüssige Silberionen bedeckten Bromsilberfläche zu tun. Ähnlich erklärt sich, daß auch unter den alkalischen Lösungen durch rotes Licht eine nur schwache Verfärbung erzielt werden konnte: ist einmal die oberflächliche Oxydschicht zerlegt, so verhindern auch hier die entstandenen Silberkeime deren Erneuerung.

6. Sensibilisierung des Bromsilbers durch Silberkeime. Den so entstandenen Systemen entspricht auch eine eigene spektrale Empfindlichkeit. Denn es zeigte sich, daß es nicht nötig ist, etwa wie zur Einleitung der Zersetzung des Bromkörpers violettes Licht anzuwenden, um den weiteren Fortgang des im roten Licht beim Silberkörper oder Hydroxydkörper zum Stillstand gekommenen Prozesses zu erreichen. Schon unter dem Orangefilter, dessen kurzwellige Grenze 576 $\mu\mu$ betrug, konnte eine weitere Vertiefung der Färbung festgestellt werden. Auch die unter dem Rotfilter zum Stillstand gekommene Bromabspaltung setzt beim Silberkörper unter dem Orangefilter wieder ein. Von besonderem Interesse ist weiterhin die Feststellung, daß beim Hydroxydkörper zwar während des anfänglichen, unter dem Rotfilter stattfindenden Vorganges keine Brombildung nachgewiesen werden konnte, dagegen der unter dem Orangefilter stattfindende Prozeß unzweifelhaft mit Bromentwicklung verbunden ist. Auch das steht im besten Einklang mit der Ansicht, daß unter dem Rotfilter und alkalischen Lösungen die Zersetzung nicht des Bromsilbers, sondern der Adsorptionsschicht von Silberhydroxyd (Oxyd) vor sich geht.

Nun ändert sich beim Fortgang der Zersetzung auch beim Bromkörper unter sauren Bromacceptoren die spektrale Empfindlichkeit erheblich. Ist einmal die Zersetzung durch blaues Licht eingeleitet worden, so schreitet der Prozeß weiter fort, wenn man das Orange-576 $\mu\mu$-Filter benutzt. Das rote Licht erweist sich aber auch hier als unwirksam.

Die benutzte Methode erlaubt nicht zu ent-

[1]) Näheres und Literaturangaben vgl. S. 499, Sp. 1 Fußnote [2]).

scheiden, ob die aus den ursprünglich so verschiedenen drei Präparaten, wie es der Silber-, der Brom- und der Hydroxydkörper sind, entstandenen neuen Systeme in ihrer spektralen Empfindlichkeit identisch sind, die Tatsache jedoch, daß für alle drei die Schwelle zwischen 620 $\mu\mu$ und 576 $\mu\mu$ liegen muß, zeigt jedenfalls, daß der Unterschied zwischen ihnen nicht groß sein kann. Das Gemeinsame in ihnen ist, daß sie alle durch die primäre Zersetzung entstandenes elementares Silber (Silberkeime) enthalten, dessen für langwelliges Licht sensibilisierende Wirkung auf das Bromsilber seit langem bekannt ist[1]). Wir können jetzt die älteren Befunde dahin präzisieren, daß das mit Silberkeimen versetzte Bromsilber spektral empfindlicher ist (bereits bei langwelligerem Licht anspricht) als reines Bromsilber oder als ein Bromkörper unter sauren Bromacceptoren, daß es aber einem mit Silberionen oder Hydroxylionen (Sauerstoffionen) bedeckten Bromsilber in spektraler Empfindlichkeit nachsteht.

7. Vergleich photochemischer mit thermochemischen Daten. Es sei nun die optisch festgestellte Zersetzungsenergie des Bromsilbers mit thermochemischen Daten verglichen. Die Empfindlichkeitsschwelle des reinen Bromsilbers scheint nach obigen Resultaten zwischen 435 $\mu\mu$ und 410 $\mu\mu$ zu liegen. Wendet man die Einsteinsche Quantenbeziehung an, deren Anwendbarkeit auf photochemische Prozesse auf Grund der Untersuchung von E. Warburg[2]) und des Nernstschen Laboratoriums[3]) als sehr wahrscheinlich gelten kann, so erhält man für den Energieverbrauch pro 1 Mol auf Grund der Gleichung

$$E = 6{,}06 \times 10^{23} \times h\nu = 6{,}06 \times 10^{23} \times 6{,}53 \times 10^{-27} \times 0{,}2390 \times 10^{-10} \times 3 \times 10^{10} \times 1/\lambda = 2{,}837 \times 10^{-3} \times 1/\lambda \text{ kcal} \quad (\lambda \text{ in cm})$$

aus obigen Wellenlängen (λ) die Grenzwerte 65,2 und 69,2 kcal, d. h. man kann schätzungsweise sagen, daß die photochemische Zersetzung des reinen Bromsilbers etwa 67 kcal verbraucht. Würde der stattfindende Prozeß in der Zersetzung des festen Bromsilbers in freie Atome des Silbers und Broms bestehen, so wäre dabei der Energieverbrauch zu erwarten:

$$-22 - 63 - 26 = -111 \text{ kcal},$$

wo die einzelnen Summanden der Reihe nach die Spaltungsenergie des Bromsilbers in festes Silber und flüssiges Brom, die Sublimationswärme des Silbers und die Dissoziationswärme des flüssigen Broms in Atome bedeuten.

Daß der so thermochemisch berechnete Wert (111 kcal) bedeutend größer ist als der photochemisch experimentell erhaltene (67 kcal), ist folgendermaßen zu erklären: Die entstehenden Silber- und Bromatome sind nicht frei, wie in der thermochemischen Rechnung vorausgesetzt ist, sondern, und zwar besonders das Silberatom, durch beträchtliche Adsorptionskräfte an den intakt gebliebenen Teil des Bromsilbergitters gebunden. Das folgt schon daraus, daß in Photohaloiden die kolloidal verteilten Silberteilchen in recht fester, selbst chemischen Angriffen widerstehender Bindung gehalten werden. Es ist also eine um die Adsorptionswärme kleinere Energie nötig, um den Zustand des Photobromids als um den der freien Atome zu erhalten. Faßt man die ganze Differenz zwischen 111 und 67 kcal als Adsorptionswärme der Silberatome (vernachlässigt also die der Bromatome) auf, so erscheint der resultierende Wert von 44 kcal als nicht unwahrscheinlich, in Anbetracht der dieselbe Größenordnung aufweisenden Werte zwischen 19 und 34 kcal, die M. Polanyi[1]) für die Adsorptionswärme einer Anzahl von Atomarten an Kohle berechnet hat.

Die sensibilisierende Wirkung der Silberkeime läßt sich thermochemisch so definieren, daß entsprechend der Verschiebung der Schwelle von etwa 420 $\mu\mu$ zu etwa 600 $\mu\mu$ (zwischen 620 und 576 $\mu\mu$) der Energieverbrauch von etwa 67 kcal bei reinem Bromsilber auf etwa 47 kcal beim mit Silberkeimen versetzten sinkt. Als Hauptgrund[2]) dafür ist anzusehen, daß in unmittelbarer Nähe eines Silberkeims das bei dem photochemischen Prozeß entstehende Atom an den Silberkeim angelagert erscheint, so daß das resultierende System infolge der hohen Kondensationswärme des Silbers (63 kcal) noch energieärmer ist als im Falle der Adsorption des Silberatoms an das Bromsilber. Es ist vielleicht mehr als ein Zufall, daß die Differenz zwischen 111 und 47 kcal fast genau gleich der Kondensationswärme des Silbers ist.

Diese hier versuchsweise gegebene Art der Anwendung der Quantenbeziehung auf einen recht komplizierten photochemischen Prozeß sei dadurch gerechtfertigt, daß für die vom Licht zu leistende Arbeit in erster Linie der Anfangs- und Endzustand des Elektrons, an dem das Licht angreift, bestimmend ist. Da aber der Zustand, den das Valenzelektron im entstehenden Silberatom erlangt, eindeutig durch den Zustand dieses Atoms selbst bedingt wird, muß das für den photochemischen Vorgang nötige $h\nu$ verschieden sein, je nachdem, ob das betreffende Silberatom frei bzw. an Bromsilber oder an einen Silberkeim angelagert ist.

Was schließlich die sensibilisierende Wirkung

[1]) Vgl. z. B. I. M. Eder, Handbuch der Photographie, Bd. 1, Teil 3, S. 247: Lüppo-Cramer, Kolloidchemie und Photographie, 2. Aufl. (1921).

[2]) E. Warburg, Z.El.Ch. 26, 54 (1920).

[3]) W. Nernst, Th.Ch. S. 880 (1921).

[1]) M. Polanyi. Z.El.Ch. 27, 142 (1921).

[2]) Einen anderen Faktor, der hier voraussichtlich mitspielt und daher rührt, daß in der Nähe eines Silberkeimes die Gitterstruktur in bestimmter Weise geändert sein dürfte, wird W. Frankenburger (S. 502, Sp. 1 Fußnote [1])) noch näher diskutieren.



durch die adsorbierte Silberionen anbelangt, so ist eine Vorausberechnung auf der von E. Madelung und M. Born gegebenen elektrostatischen Grundlage wegen der sicherlich an der Oberfläche stattfindenden Deformationen mit viel zu großen Unsicherheiten verknüpft, um Vertrauen zu erwecken. Nicht ohne Interesse ist es aber, daß wenn man alle Ionen als Punkte betrachtet und den normalen Gitterabstand auch für die adsorbierten Silberionen als gültig annimmt, die Übergangsarbeit des Elektrons nach einer von K. F. Herzfeld freundlichst durchgeführten Rechnung, um etwa 65 kcal vermindert erscheint. Aus der Verschiebung der Empfindlichkeitsschwelle von violett (zwischen 435 und 410 $\mu\mu$) ins rot ($>$ 620 $\mu\mu$) resultiert mindestens 20 kcal.

8. Schlußfolgerungen. Die im obigen gewonnenen Gesichtspunkte erweisen sich als fruchtbar auch für die Deutung einer Reihe bereits bekannter Erscheinungen, wie Herr Frankenburger in seiner ausführlichen Arbeit noch näher zeigen wird[1]).

Hier sei nur erwähnt, daß die Auffassung, nach der der „innere lichtelektrische Effekt" beim Halogensilber nicht, wie gewöhnlich angenommen wird, am metallischen Bestandteil, sondern am Anion stattfindet, sich als zutreffend erweisen dürfte bei verwandten Erscheinungen, die im Inneren von analogen Kristallen unter Lichteinfluß stattfinden und in der Lockerung von Elektronen bestehen, also z. B. bei der elektrischen Leitfähigkeit im Licht, Phosphorescenz u. a. Es soll natürlich nicht geleugnet werden, daß, wenn einmal durch Einwirkung des Lichtes im Inneren des Salzes Silberkeime (oder allgemeiner andere Metallkeime) gebildet werden, auch diese unter dem Lichteinfluß Elektronen abgeben können, wie das neuerdings F. Weigert[2]) näher diskutiert hat. Doch kann dieser lichtelektrische Effekt am Silber nicht ohne gezwungene Annahmen zur Deutung der uns hier interessierenden Zersetzung des Halogensilbers herangezogen werden, sondern nur räumliche Verschiebungen unter Veränderungen der Teilchengröße der Silberkeime bedingen.

Die beschriebenen Fälle der neben der chemischen Sensibilisierung stattfindenden spektralen (optischen) Sensibilisierung des Bromsilbers durch Silberionen bzw. Hydroxylionen werden sich bei näherer Untersuchung wohl als die einfachsten und durchsichtigsten Beispiele der Sensibilisierung erweisen. Die adsorbierten überschüssigen Silberionen stellen wirksamere Elektronenacceptoren vor als die normalen Silberionen der Gitteroberfläche wegen der im Abschn. 1 besprochenen veränderten Gestaltung des elektrostatischen Feldes. Auf gleiche Weise dürfte sich die mit v. Beckerath festgestellte[1]) Begünstigung der Verfärbung des Bromsilbers durch Bleiionen erklären. Wenn in der Tat, wie noch näher untersucht werden soll, hier als Elektronenacceptoren die überschüssigen adsorbierten Bleiionen wirken, besteht der primäre Vorgang in diesem Falle in der Zersetzung nicht der Grundsubstanz (des Bromsilbers), sondern der als Bleibromid aufzufassenden Adsorptionsschicht.

Ein polares Gegenstück dazu stellt die Sensibilisierung durch adsorbierte Hydroxylionen (Sauerstoffionen) vor, die auf eine primäre Zersetzung der Adsorptionsschicht des Silberoxyds (Hydroxyds) zurückgeführt wurde. Es sei hier erwähnt, daß sie nach der Ansicht von Herrn Frankenburger u. U. mitverantwortlich ist für den so oft beschriebenen Einfluß der Feuchtigkeit auf die photochemische Empfindlichkeit von Halogensilber: der Wasserdampf dürfte einerseits als Bromacceptor fungieren, andererseits bewirkt er aber eine Hydrolyse der Oberfläche des Bromsilbers unter Oxydbildung, wie durch besondere Versuche bei höherer Temperatur direkt nachgewiesen werden konnte.

Zu derselben Art, wie die Sensibilisierung durch Hydroxylionen dürfte auch die Wirkung mancher anderen Anionen gehören, wie z. B. der Anionen gewisser Farbstoffsäuren. Daß bei größeren Beimengungen von löslichen organischen Silbersalzen zum Chlorsilber diese Salze, als die spektral empfindlicheren, unter bestimmten Bedingungen allein der Zersetzung unterliegen, hat F. Weigert[2]) direkt analytisch zeigen können.

Die hier näher studierte Beeinflussung der photochemischen Empfindlichkeit des Bromsilbers durch Ionenadsorption ist das Resultat sehr starker Eingriffe in das dem Lichteinfluß unterliegende System, und dementsprechend ist auch die erreichte spektrale Sensibilisierung eine sehr weitgehende. In vielen Fällen der Adsorption dürfte aber die stattfindende Veränderung des Kraftfeldes nur eine mehr oder weniger große Änderung des Energieverbrauchs beim Übergang des Elektrons zwischen normalen Ionen der Halogensilberoberfläche bedingen. Man wird umgekehrt aus dem Studium der hier zu erwartenden feineren Verschiebungen der spektralen Empfindlichkeit wichtige Rückschlüsse auf die Natur dieser Kraftfelder ziehen können.

---

1) Vgl. auch die Diskussion zu diesem Vortrage.
2) F. Weigert, S.Berl. 1921, S. 641; Ph.Ch. **101**, 414 (1922).

1) Siehe S. 501, Sp. 1 Fußnote 1).
2) Siehe S. 505, Sp. 1 Fußnote 2).

ÜBER DIE MÖGLICHKEIT WECHSELNDER ZWISCHENSTUFEN DER KOLBESCHEN REAKTION UND EINEN FALL ANODISCHER ESTERBILDUNG BEI AROMATISCHEN SÄUREN.

Von *C. Schall.*

1. Elektrolysiert man ein Salz einer Monocarbonsäure mit a) konstanter, b) wechselnder Valenz der Metallbasis desselben, so kann im ersten Fall die Kolbesche Reaktion:

$$x\,RCOO' + x\,F = x/2\,R_2 + x\,CO_2 \quad . \quad . \quad (1)$$

bei $Me(RCOO')_x$[1]) vor sich gehen, im zweiten Fall[2]) aber die Aufladung des Metalls von einem nieder- zu einem höherwertigen:

$$Me_1(RCOO)_x + x\,RCOO' + x\,F = Me_1(RCOO)_{2x} \quad (2)$$

Ist die Versuchstemperatur hoch genug, so erscheint dann hier sekundär eine thermische Zersetzung:

$$Me_1(RCOO)_{2x} = Me_1(RCOO)_x + x/2\,R_2 + x\,CO_2 \quad (3)$$

möglich, d. h. es entstehen die Reaktionsprodukte von Gl. (1) s. o. und damit gleichfalls eine Kolbesche Reaktion, nur daß bei dieser eine Zwischenstufe $Me_1(RCOO)_{2x}$ nach Gl. (2) auftritt, welche bei a) der Konstantwertigkeit von Me wegen zunächst nicht annehmbar erscheint und damit die Möglichkeit wechselnder Zwischenstufen erwähnter Reaktion[3]) offen läßt.

Das Folgende behandelt den Nachweis dieses neuen Verlaufs derselben bei Stromzerlegung von Blei-Diacetatschmelzen nach J. Petersen und von Mangan-Dibenzoat in geschmolzener Benzoesäure.

2. Daran schließt sich, bei Auflösung von K-Benzoat in letzterer, der Nachweis anodischer Esterbildung (wie bei den Fettsäuren) auch bei dieser Säure unter Anwendung von Silberelektroden.

---

[1]) Z. B. Zinkdiacetat.

[2]) Z. B. Bleidiacetat.

[3]) Bei derselben dürfte übrigens, nach der gegenwärtigen Erfahrung, das Wesentliche nicht in der mehr zufälligen Kohlenwasserstoffbildung, sondern in der anodischen Vereinigung zweier Anionen (Molekeln) an der Austrittsstelle ihrer abgespaltenen CO_2- (Carboxyl-) Gruppe liegen. Dann entsprechen derselben sowohl das Verhalten der estersauren Alkalisalze nach Brown-Walker, wie auch das des K-Sulfo-Acetats, lassen doch auch Haber-Moser (Elektrolyt. Prozesse d. org. Chem. — W. Knapp, Halle a. S. 1910, 37), erstere im Sinne derselben und F. Fichter [Z.El Ch. 471 (1914)], letzteres nach Kolbe reagieren, obwohl in beiden Fällen keine Kohlenwasserstoffe entstehen, sondern Ester bzw. eine Sulfosäure. Dazu gesellen sich dann die Karbonate als Salze der Oxy-Ameisensäure HO.COOH, die, als bisher einzige Säure, mittelst derselben anodisch H_2O_2 und CO_2 und zwar über ein Peroxyd das Percarbonat liefert. Als ersten Vermuter eines solchen Zwischenprodukts führt Fichter (Helv. 146 (1918)] mich neben W. Löb an, doch ist in dessen Elektrochemie organischer Verbindungen [III. Aufl., W. Knapp 87 (1905)] nur mein Name als Vertreter des intermediären Superoxyds erwähnt. Von der praktischen Durchführbarkeit, d. h. dem Eintreten in nur untergeordnetem Grade das Bestehen der Kolbeschen Reaktion abhängig zu machen (Fichter und E. Krummenacher, l. c.), dürfte zu einer konventionellen, d. h. mehr oder weniger willkürlichen Grenzabsteckung derselben führen.

Zur Elektrolyse von Blei-Diacetatschmelzen nach J. Petersen und von Blei-Dibenzoat.

Da Bleitetracetat sich im Schmelzröhrchen schon bei ca. 180⁰ zersetzt, so kann man annehmen, daß, wie in wäßriger und Eisessiglösung von essigsaurem Blei nach Elbs[1]) so auch bei der anodischen Äthanbildung des mit Zink- oder Natriumacetat bei ca. 174 und 140⁰ zusammengeschmolzenen Bleidiacetats[2]) primär vierfach essigsaures Blei auftritt (JK-Stärke-Reaktion nachweisbar), das sich alsbald unter Erzeugung von erwähntem Kohlenwasserstoff thermisch zersetzt[3]). Durch Versuche mit Herrn W. Melzer[4]) wurd festgestellt, daß sich das Acetat des vierwertigen Bleis[5]) tatsächlich zwischen 140 bis 180⁰ (vollendet bei 213⁰) unter Entbindung eines Gases zerlegt. Nach Übertreiben mit CO_2-freier Luft oder CO_2, unter Vorlegen eines geprüften Gemisches von neutralem mit saurem K-Acetat, enthält dasselbe nach CO_2-Bestimmung und Analyse (über Quecksilber) an Volumprozenten i. M. 62,30 CO_2 und 29,04 Paraffine (aus 84 bis 92 Äthan neben Methan laut Explosionsverbrennung bestehend) neben kleinen Anteilen an ungesättigten Kohlenwasserstoffen CO und H_2[6]) (also qualitativ und variierend, wie es Petersen l. c. anodisch am Bleiacetat ohne CO_2 gefunden). Zurückbleibt neben kohligen Resten essigsaures Blei, so daß auch auf Grund des Raumverhältnisses CO_2 : Paraffin die Gleichung

$$Pb(CH_3COO)_4 = Pb(CH_3COO)_2 + C_2H_6 + 2\,CO_2 \quad (1$$

sich in der Hauptsache, aber nur bei einem Teil des Salzes vollziehen wird, da dessen Restmenge an Pb-Diacetat zwar ungefähr der Gl. (1) entspricht, gefunden 69,43 statt 73,37%, berechnet vom Gewicht des Ausgangsprodukts, das der CO_2 aber

---

[1]) Z.El.Ch. 1896/97 bis 71.

[2]) J. Petersen, l. c. 328 (1914).

[3]) Man hätte dann eine Kolbesche Reaktion, nach Abteilung 1 der Einleitung dieser Abhandlung, ebenfalls in geringerem Grade verlaufend, weil zum Teil durch erhöhte Temperatur modifiziert. Offenbar tritt letztere Veränderung auch an der Kolbeschen Reaktion des Kaliumacetats auf, indem es als saures Salz geschmolzen neben Äthan qualitativ das gleiche Gasgemenge wie die Schmelze des essigsauren Bleis liefert (Petersen, l. c.), bei Zimmerwärme, in wäßriger Lösung aber ohne dasselbe und rein (F. Förster und A. Piguet, Z.El.Ch. 714 (1904).

[4]) Im Anschluß an eine andere, mit zu veröffentlichende Untersuchung.

[5]) Durch Chlorierung von Bleiacetat in Eisessig (A. Colson, C. r. **136**, 1664 (1903) — 0,1231 g = 11,34 cm³. statt 11,19 — 0,1 norm. $Ba(OH)_2$ und 5,40 cm³ statt 5,55 — 0,1 norm. Thiosulfat.

[6]) Absorbiert mit rauchender H_2SO_4, salzsaurem Cu_2Cl_2 und Pd-Sol mit Pikrinsäure.

nur 9,85 bis 10,09 statt 19,82 % betrug[1]) und Methylacetat nur dem Geruch nach bemerkbar war. — Demnach spricht der thermische Zerfall des Bleitetraacetats dafür, daß es anodisch primär bei der Elektrolyse der Blei-Diacetatschmelzen nach Petersen auftritt und daß auch bei den anderen, von diesem analog untersuchten, ungemischten difettsauren Salzen der Propion- und Buttersäure entsprechende Tetrasalze die gleiche Rolle spielen, nur daß bei deren Zerfall kein Butan, bzw. Hexan an Stelle des Äthans bei dem Acetat aufzutreten scheint, dieses also allein Kolbes Reaktion (nach Abteilung I, Einleitung S. 1) gibt.

Die Elektrolyse des unter Entwässerung unzersetzt schmelzenden Pb-Dibenzoats, analog der des Diacetats nach Petersen durchzuführen mißlang, bisher auch nach Versuchen von W. Melzer, in Lösungen von Nitrobenzol (leichte PbO_2-Bildung) oder in Nitrilen[2]).

---

[1]) Es dürfte dann auch die von Petersen (l. c.) untersuchte Äthanentwicklung aus Bleiacetat und Schwefel primär nach der Gleichung:

$$2\,Pb(CH_3COO)_2 + S = Pb(CH_3COO)_4 + PbS$$

bei 180° verlaufen. In Paralelle dazu die Diphenylbildung aus Bariumbenzoat und Schwefel [Radziszewski, Sokolowsky, B. 143 (1874)], da Tetraderivate des Bariums, z. B. das auch in Lösung bestehende Tetrajodid bekannt sind [J. Meyer, Z.a.Ch. **30**, 113 (1902). — W. Herz und A. Kurzer, Z.El.Ch. 369 (1910).]

[2]) Auch mißglückte der Versuch rein chemischer Blei-Tetrabenzoat-Darstellung a) durch Abdestillation eines großen (5 fachen) Benzoesäure-Überschusses aus einer Schmelze desselben mit Bleitetraacetat (2,6 g) gleichzeitig mit dessen Essigsäure unter vermindertem Druck, wegen mit eintretender thermischer Zersetzung des entstehenden vierfach benzoes. Bleis. b) Doch ließ sich letztere mittelst Temperaturerhöhung (auf 200°) unter Atmosphärenschwere, sonst wie angegeben, in einem neuen Versuch vervollständigen, wobei unter Abtreibung fast sämtlicher Essigsäure ein 80,81 Vol.-% CO_2 enthaltendes Gas (ca. 100 bis 120 cm^3) entbunden wurde. c) Nach Lösung des feingepulverten Schmelzrückstandes durch Schütteln mit Äther und verdünntem HNO_3, Ausschütteln des ersteren (mit Alkali zur Benzoesäureentfernung) und dessen Verdunstung erstarrte alles. Kochen mit alkohol. konz. Kali, nicht zu wenig Wasserzusatz und Kühlung brachten kristallinische Diphenylabscheidung, die zwar etwas zu niedrig (68°) schmolz, der geringen Menge wegen bromiert (Fittig, A. **132**, 204) und einmal umkristallisiert, aber konstant bei 164,5 bis 164,7° und mit reinem, synthetischem p,p'-Dibrom-Diphenyl versetzt den Schmelzpunkt nicht änderte. Auch die Überführung in Kleinem in Benzidin (an Schwerlöslichkeit des Sulfats und Färbung mit verdünntem Brom erkannt) glückte. Somit war die Hitze-Zerfallreaktion:

$$Pb(C_6H_5COO)_4 = Pb(C_6H_5COO)_2 + (C_6H_5)_2 + 2\,CO_2 \quad (1)$$

analog der des Pb-Tetraacetats und durch diese gestützt auch genügend nachgewiesen und ein gleiches Verhalten des noch nicht isolierten Mn-Tetrabenzoats (s. w. u.) sehr wahrscheinlich. Ferner führte ein Verfahren nach a) (s. oben) mit Mn-Triacetat [nach A. Sem, Z.El.Ch. 426 (1915)] bei 140 bis 160° (12 bis 13 mm) am Schluß Luft, oder CO-Durchleitung zu braunen mikroskopischen Nadeln eines Mn-Tribenzoats, rein bis auf eine sehr geringe Dibenzoat-Rückbildung, nicht umkristallisierbar. 0,0934 g = 0,0185 g Mn_3O_4 — 0,1025 g = J (aus JK) entsprechend 1,95 cm^3 n/10 Thiosulfat — 0,1889 g = 0,2498 g trockenes Ba-Benzoat. So gefunden 14,27 % Mn, 1,53 % act. O, 84,44 % Benzoesäure — ber. 13,16 — 1,71 — 86,84. Methode b) s. oben mit 3,4 g Triacetat und c) unter Verwendung von H_2SO_4 statt HNO_3 ließen CO_2 sehr wenig Diphenyl neben etwas Phenylbenzoat (Nachweis S. 510) finden. Anzeichen von Benzolbildung nähern diesen thermischen Zerfall dem des Triphenylmethan-Azophenyls [H. Wieland, E. Popp, H. Sigfried, B. 1816 (1922)], während Tetraphenylchrombromid schon bei 90° Diphenyl abspaltet [F. Hein, l. c. 2708 (1922)]. Immerhin ermutigte das Ergebnis, zusammen mit dem wahrscheinlichen Verhalten des Mn-Tetrabenzoats (s. oben) zur nachfolgenden Elektrolyse des Mn-Dibenzoats in geschmolzener Benzoesäure, die zwar bei niederer Temperatur nichtisolierbares Mn-Tri- und Tetrabenzoat durch tiefe Braunfärbung als entstehend anzeigt, bei höherer Wärme aber deren Zersetzungsprodukte, u. a. das erwartete Diphenyl lieferte. Da MnO_2 bei 250° auf geschmolzene Benzoesäure mit gleichfalls anfänglicher Braunfärbung und schließlicher Dibenzoatbildung unter CO_2-Entwicklung einwirkt, so zeigt schon die Menge dieser CO_2 hier etwa intermediär erzeugtes Mn-Tetrabenzoat an, indem dessen Zerfall nach Gl. (1) (s. oben) mehr CO_2 (wie gefällt) ergibt, als sich selbst bei völliger Verbrennung der Benzoesäure unter Reduktion des MnO_2 zu salzbildendem MnO berechnet. 1 MnO_2 = 1 Tetrabenzoat = 2 CO_2 [Gl. (1)], aber nur 7/15 CO_2 aus Benzoesäure, da 15 MnO_2 mit derselben höchstens 7 CO_2 + 3 H_2O + 15 MnO liefern. Sowohl bei thermischer Zersetzung des Pb-Tetra- wie Mn-Tribenzoats entstand noch eine, höher als Diphenyl schmelzende Substanz; neben Benzoesäure bei reinem Tribenzoat.

Elektrolyse von Mangandibenzoat in geschmolzener Benzoesäure.

Analysenreines, entwässertes Mn-Dibenzoat zeigt bei 260 bis 270°, wobei es geschmolzen längere Zeit gehalten, zwar allmähliches Aufdunkeln aber keine merkliche Veränderung. Eine 27,22 %ige Schmelzlösung desselben in reiner (i. Vac. dest.) trockner Benzoesäure ließ sich mit Wechselstrom und Telephon nicht mehr gut messen. Nach Zufügung von wenig sich glatt lösendem, reinem Mn-Dibenzoat + 4 aq zeigte die entstehende 30,95 %ige Lösung mit 0,07 % H_2O noch bei 140 und 160,0° einen Widerstand von über 2 bzw. $1 \times 10^6\,\Omega$ zwischen 1 cm entfernten cm^2 Elektroden. Durch höhere Temperatur und Wassersättigung der Schmelze nimmt aber die Leitfähigkeit stark und für die Elektrolyse genügend zu (gesonderte Veröffentlichung eingehenderer Messungen beabsichtigt).

Man arbeitete zunächst ohne Diaphragma, da kathodisch etwa abgeschiedenes Mn sich sofort, unter Entbindung von H, lösen konnte[1]), sowie auch des letzteren Reduktionswirkung an Platin nur gering sein sollte. Es wurde eine feingepulverte Mischung von lufttrockenem Mn-Dibenzoat und Benzoesäure (mindestens 8,5 : 6,0 g möglichst nur die zur Tetrabenzoatbildung nötige Menge Säure wegen Leitfähigkeit und Verflüchtigung) in einem, in gerührtem Schwefelsäurebade stehenden zur Verhütung von Bräunung der Schmelze schon durch Luftoxydation, mit CO_2 gefülltem, unten geschlossenem Glaszylinder (4 cm Durchmesser, 15 cm

---

[1]) Auch rein chemisch in siedender Benzoesäure erfolgt dies.

hoch) bei 150 bis 170° eingeschmolzen. Derselbe war oben mit Steig- (Kühl-) Rohr im Korkstopfen versehen, durch das hindurchgeführt behufs hoher Stromdichte (lebhafte Gasentwicklung und rasche Durchmischung der Schmelze, Erreichbarkeit hoher Oxydationsstufen) eine reine, frisch ausgeglühte Platinring-Anode (0,8 mm d, mit 9,8 cm L. eintauchend) und eine zylinderförmige Pt-Kathode (7,04 cm^2 einseitig benetzte Fläche) sich am Gefäßboden befanden. Zu den folgenden Versuchen diente der Strom der 110-Volt-Leitung unter Vorsetzung 4 paralell geschalteter Lampen (Klemmspannung 95 Volt).

Es trat tatsächlich bei etwa 170° und langsam zunehmender Stromstärke deutliche Braunfärbung ein, an der Anode beginnend, von dort aus sich in der Schmelze verbreitend, bei Erreichung der Kathode unter Erhöhung der Amperezahl kräftig depolarisierend. Durch Erwärmung auf 235 bis 240° erlangte man 0,3 A und Aufhellung der Schmelze, zugleich allmählich immer lebhafter werdende Gasentwicklung an der positiven Elektrode[1]), an der negativen sofort und erheblich ensetzend[2]). Beendigung der Elektrolyse nach $1^h 40$, da der Strom abnahm, die Schmelze langsam dunkler wurde, nur kurz aufgehellt bei zeitweiliger Zugabe von $^1/_2$ g lufttrocknem Dibenzoat durch ein verschließbares Rohr im Zylinderstopfen. Bei der Herausnahme war die Kathode mit einem dünnen schwärzlichen, z. T. hauchartigen Überzug (organischer Natur) bedeckt, die Anode nur an einer Stelle, sonst aber mit einem gleichartigen bräunlichen.

Sublimat a) und Schmelze b) im Zylinder wie bei der Pb-Tetra- und Mn-Tribenzoatzersetzung (S. 506) sofort verarbeitet. Die alkoholische Lösung der Bromierungsprodukte lieferte schließlich minime Mengen der charakteristischen etwas zu niedrig (160 bis 161°) schmelzenden mikroskopischen Kriställchen des p, p'-Dibromdiphenyls. Behandlung von b) wie a) bis zur Verdunstung der Lösung in Äther, zuletzt im Luftstrom zur möglichsten Vertreibung des letzteren. Der Rückstand zeigt 1. nitriert und reduziert deutlich die Benzidinreaktion — 2. mit 2 cm^3 konz. methylalkoholischer Kalilösung aufgenommen und erhitzt tritt teilweise Abscheidung ein, mit dem $4^1/_2$fachen Volumen H_2O verdünnt, verschwindend, worauf bei Eiswasserkühlung erneut sich Kristalle und zwar unreinen Diphenyls[1]) in nicht unerheblicher Menge abscheiden, nach einmaligem Waschen mit Methylalkohol verdünnt (1 : 3) kurzer Tontrockne ca. 0,1 bis 0,2 g; die ursprünglich gebildete Menge ist durch schwer zu hindernde, teilweise Diphenylverflüchtigung mit den Gasen der Schmelze jedenfalls größer. Sofortiges Bromieren (Anm. 1), zweimaliges Verreiben und Abdekantieren mit heißem, sowie mehrmalige Auszüge jeder mit ein paar cm^3 kochenden Alkohols. Der erste, nach Abfiltration des zunächst Ausgeschiedenen, Zufügen einer Spur Dibromdiphenyl und langsamem Eindunsten an der Luft im Reagensröhrchen gibt dann fast reines und bei nochmaliger Umkristallisation mit gleichem Lösungsmittel und Zusatz bei 163 bis 164,8° konstant schmelzendes p,p'-Dibromdiphenyl (keine Änderung des F.P. durch reines))[2]. Durch die umständliche Gewinnung und Reinigung ist die erhaltene Menge sehr gering. Die nächste Extraktion scheidet ohne weiteres nach erwähntem Zusatz noch davon ab.

[1]) Zu Beginn derselben (mit N im Zylinder) untersucht fällte sie Barytwasser (CO_2). — Zugleich Geruch nach Bittermandelöl und schwach nach Diphenyl.

[2]) Es gelang nur die Elektrolysengase gemeinsam aufzufangen in einem Glaszylinder mit Hahnröhre *d* und Ableitung *e* (Fig. 1) sowie mit einem bei *b* offenem Hohlkörper *a* zur Innenvolumverkleinerung, an dem entlang steife Pt-Drähte zur Kathode (3 cm^2 einseitig) und Anode (2 cm^2) führten. Er wurde bei eingeführter erkalteter Schmelze in horizontaler Zylinderlage durch *d* mit CO_2 gefüllt, bei senkrechtem und geschlossenem Hahn wie oben elektrolysiert und über KOH das Entwickelte gesammelt. Wenn dann an der Anode nur CO_2 entbunden, an der Kathode nur H_2 (an Stelle abgeschiedenem Mn), so sollten sich 41,8 ccm H (0°, 760 mm) in 1 Ah bilden. Durch Nachsaugen von CO_2 während des Erkaltens in den Apparat nach Stromzersetzung und Austreiben des verbliebenen Gasrestes, wie die Luft im Anfang, erhielt man insgesamt 35,6 cm^3 (red.), die neben einem Bruchteil Vol.-% O_2, so gut wie ausschließlich nur, durch Pd-Solpikrat absorbierbaren H_2 enthielten. Die Differenz gegen 41,8 cm^3 konnte auf Rechnung noch zu erwähnender Reduktionsprodukte kommen. Als das elektrolytisch erzeugte Gas selbst die Luft aus dem Elektrolyseur verdrängte, so enthielt es 29,07 % CO_2 statt 66,7, falls 2 Farad kathodisch nur 1 H_2, anodisch 1 Mn-Tetrabenzoat und dieses 2 CO_2 nach Gleichung:

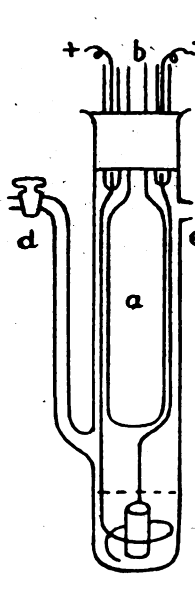


Fig. 1.

$$Mn(C_6H_5.COO)_4 = Mn(C_6H_5COO)_2 + 2\,CO_2 + (C_6H_5)_2$$

liefern (d. h. 46,3 % Stromausbeute, 0,10 bis 0,14 g Diphenyl pro 0,1 Ah, vgl. W. O.).

[1]) Das Filtrat vom unreinen Diphenyl, vom Methylalkohol durch Verdünnung und Abdestillation befreit, schied, eingedämpft und angesäuert Benzoesäure ab (F.P. und Eisenreaktion), das Destillat gab mit passend konz. Chromsäure-Schwefelsäure bei Stehen deutlichen Benzaldehydgeruch. Da Benzoesäure schon in wäßriger Lösung zu Benzylalkohol am präparierten Blei reduzierbar [C. Mettler, B. 3692 (1904)], dürfte sich sicher kathodisch zunächst dieser und damit anodisch etwas Benzaldehyd auch Benzylbenzoat gebildet haben (durch die Benzoesäure der Schmelze veresterter Alkohol).

[2]) Namentlich der Vergleich der charakteristischen Kristallformen mit denen des synthetischen Dibromids ließ den, auch durch das beschriebene thermische Verhalten des Pb-Tetra- und Mn-Tribenzoats gestützten Diphenylnachweis zweifellos erscheinen und die Veröffentlichung gerechtfertigt, zumal auch die Wiederholung der Elektrolyse in größerem Maßstabe, wie auch die Anstellung mikrochemischer Analysen unvorhergesehenen, noch nicht überwundenen Schwierigkeiten begegneten.



die folgenden nicht mehr, zuletzt bleibt ein nicht weiter untersuchter fast unlöslicher gelblicher Rückstand.

Die sichere Bestätigung, daß das somit nachgewiesene Diphenyl (und CO_2) Anodenprodukte, in Hinblick auf den wenn auch geringen kohligen Belag der Elektroden veranlaßte die schließlich geglückte einwandfreie Anwendung eines Diaphragma. Im beschriebenen Elektrolysengefäß befand sich eine 11 cm hohe Pukalzelle (2,5 cm im Durchmesser), in deren Öffnung durch Umwicklung mit Natronwasserglaslösung getränkter Asbestpapierstreifen und Trocknung ein kleiner Glaszylinder mit Rand dicht eingesetzt war, durch einen mit Eisendraht festgebundenen Kork verschlossen, durch den ein weites Steigrohr, wie auch durch den Stopfen des Elektrolyseurs ging, das zugleich zur Einführung der an einem langen Cu-Draht sitzenden Pt-Zylinderkathode diente, während um die, bis zu 1,6 cm Höhe benetzte Zelle, der Anodenring wie angegeben lief. Bei sehr viel geringerem Salzgehalt um Kathode als Anode ging die Elektroendosmose zu dieser[1]), verschwand aber so gut wie völlig als jener Gehalt an der negativen Elektrode der Benzoesäureverflüchtigung wegen hoch gewählt und zu 6 g lufttrocknem Dibenzoat + 3,2 g Säure 0,3 g K-Benzoat + 1 bis 2 Tropfen Wasser zugesetzt wurde (Anode: 6 D : 7 g, S. + gleichviel H_2O). — Wie bei dem vorhergehenden Versuch trat Braunfärbung der Anode und Gasentwicklung auf, letztere bis fast zuletzt, jedoch nur in sehr geringem Grade, auch war die Entfärbung nicht deutlich zu sehen, da ein langsames Dunklerwerden der durchsichtig bleibenden Schmelze einsetzte. Die Stromstärke stieg von 0,05 im Anfang bis schließlich 0,5 A, die Anode war vollkommen blank geblieben, der Kathodenraum mit schwarzbrauner amorph erstarrter, in dünner Schicht schwarzgrün durchsichtiger Masse erfüllt, die Kathode zeigte wieder den hauchartigen, dunklen Belag. Diphenyl in sehr geringer Menge fand sich wie vorher an der positiven Elektrode (nicht an der Kathode).

Bei Elektrolyse einer Mn-Dibenzoat-Benzoesäureschmelze tritt also eine Kolbesche Reaktion nach Abteilung 1 der Einleitung dieser Abhandlung auf, indem anodisch primär Benzoate höherwertigen Mangans sich bilden und sekundär bei der Versuchstemperatur zerfallen, formulierbar z. B.: $Mn(C_6H_5COO)_2 + 2C_6H_5COO + 2F = Mn(C_6H_5COO)_4$ (elektrolytisch) $= Mn(C_6H_5COO)_2 + (C_6H_5)_2 + 2CO_2$ (thermisch). Die Anwendung einer Mn- an Stelle der bisher benutzten Pt-Anode bleibt noch zu untersuchen[2]).

[1]) Analog bei Bleidibenzoat in geschmolzener Benzoesäure.

[2]) Wie die thermische Zersetzung der Benzoate höherwertigen Mangans in ihrer elektrolytischen Ausgestaltung zu einer Kolbeschen Reaktion führt, so läßt sich dies möglicherweise für gewisse andere chemische Umsetzungen vermuten Z. B. für die bekannte Hexaoxy-Diphenylbildung aus Gallussäure über Pyrogallol in der Alkalischmelze [Barth, Schröder, B. 1259 (1879)] unter sicherer Mitwirkung einer Luftoxydation [Bowell, Dickson, Am.Soc. **40**, 1786 (1918)]. — Auch bei einer neuen Diphenylbildung durch Einführen feingepulverten Ba-Nitrits in geschmolzener Benzoesäure (245°), wobei wohl sicher zunächst Ba-Benzoat und HNO_2 entstehen, welche letztere sich an die Säure zu $O = N(H)(OCOC_6H_5)(OH)$ [nach Baeyer, Villiger, B. 755 (1901)] anlagert, unter nachfolgendem thermischen Zerfall in CO_2, Diphenyl, NO und H_2O.

Elektrolyse von Alkalibenzoat in geschmolzener wasserhaltiger Benzoesäure mit einer Silberanode.

1. Früher war Diphenylbildung durch Stromerhitzung bis zu dauerndem Sieden, zwischen 3 bis 4 mm entfernten, starken, mehrfach durchlochten horizontalen Silberelektroden (18,50 % Cu, 12 cm eins : Oberfl.) in geschmolzener benzoesaurer Natriumbenzoatlösung bei sehr hoher Anfangsspannung bewirkt worden[1]).

Gegen a) kathodische Erzeugung desselben durch Na (über Benzol) aus erhitzter Benzoesäure[2]) spricht die hierfür benötigte Temperatur[3]), b) wider thermische Lösungszersetzung die Beständigkeit des Na-Benzoats, selbst in schmelzendem Natronhydrat von 300°[4]).

Ein damals nicht erwähntes Produkt brachte 2. Wiederholung des Versuchs bei niederer Wärme in wassergesättigter, 10 % Na-(K-)Benzoat haltender Benzoesäureschmelze (Auflösung gepulverter Hydrocarbonate unter Wasserzusatz ca. 1/2 : 20 g Säure) im konz. H_2SO_4-Bade (190 bis 200°) bei 110 V und 4 parallel geschalteten Lampen. Behufs Benzoesäureersparnis zylinderförmig ineinander gestellt (3 bis 4 mm entfernt) — Silberanode (außen, 22 cm^2) — Pt-Kathode (18 cm^2) Rührung s. Figur (im Querschnitt), C = beiderseits offener Glaszylinder, als Führer für R = Rührer mit langem Ansatz a und schräggestellter Schaufel b, da besonders bei reinem Silber gegenüber Cu-haltigem, ohne merkbare Gasentwicklung an beiden Elektroden rasch davon in Lösung geht und sich reichlich kathodisch in lockerer, kristallinischer Form wieder abscheidet, mit stellenweis wachsender Verdickung und daher zunehmend metallischer Leitung bis zum Kurzschluß. Vermeidung desselben wie beschrieben

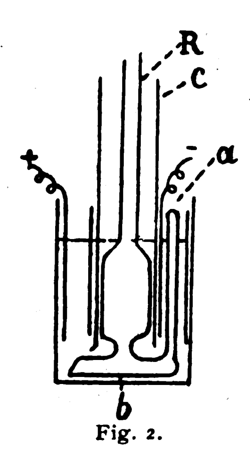


Fig. 2.

[1]) Z.El.Ch. 102 (1899/1900).

[2]) Vgl. E. Berl, B. 331 (1904).

[3]) 500°, J. E. Zanetti u. G. Egloff, Ref. C. II, 1026 (1918); 650°, H. Meyer u. A. Hofmann, M. **37**, 681 (1916). Über 600°, Smith u. W. Leycock, Soc. London **101**, 1453 (1912).

[4]) L. Barth u. I. Schröder, B. 1255 (1879).

bringt nahe konstante Stromstärke 0,1 bis 0,11 A (1- bis 2-stündig).

3. Anwendung einer, die Kathode enthaltenden Pukalzelle mit Benzoesäure und 6%/0 derselben an K-Benzoat (10%/0 an der Anode) sowie 12%/0 o-Nitrobenzoesäure zur besseren Depolarisation. Dieser Versuch glückte durch Zufall[1]). Die Elektroendosmose trat hier bei 0,006 A/cm² (Anode) bis 0,01 (Kathode) — Bedingungen sonst wie sub 2 — schwach nach der negativen Elektrode hin ein, bei reinem Silber aber alsbald stark nach der positiven. Gegendruck unanwendbar bei der Schwierigkeit, das Niveau der Schmelze, während der Sublimation aus derselben, konstant zu halten.

Es ergaben Versuche sub 2 und 3 anodisch Phenylbenzoat $C_6H_5COOC_6H_5$ ca. 0,1 g pro $^1/_{10}$ Ah. Durch Aufkochen der gepulverten Schmelze mit Na-Carbonatlösung, sofortige Abkühlung, Ausziehen mit Äther, Waschen, zunächst mit sehr verdünnter NaOH-Lauge, Umkristallisation des Ätherrückstandes aus verdünntem Alkohol mittels Tierkohle und Kristallsplitter reinen benzoesauren Phenyls. Durch Schmelzpunkt 70° und Reaktionen der Verseifungsprodukte sicher festgestellt. 0,0670 g mit sehr wenig alkoholischem KOH zerlegt, verdünnt, angesäuert, als Tribromphenolbrom gefällt, filtriert (über Seesand und Glaswolle), gewaschen, mit JK und $^n/_{10}$ Thiosulfat titriert[2]) ergaben 6,30 cm³ (berechnet für Phenylbenzoat 6,76)[3]).

Unter den geschilderten Elektrolysebedingungen ist die Phenylbenzoatbildung an einer sich lösenden, so gut wie blank bleibenden Silberanode kaum in anderer Art denkbar als 1. durch thermische Zersetzung, zunächst mittels Ionenentladung erzeugter Benzoate ein- und mehrwertigen Silbers[4]), oder vielleicht gleichzeitig; 2. aus sekundär (durch Hydrolyse erwähnter Benzoate) oder primär (zufolge Hydroxylionenentladung) gebildeter Oxydationsstufen des Ag[1]), die die Benzoesäure (unter Reduktion zu Metall und Erzeugung von durch den Elektrolyten aufgenommenem benzoesaurem Salz) zu Phenol oxydieren, das verestert wird. Denn Silber ist bei genügendem O-Druck (z. B. an der Anode) noch in der Nähe der Zersetzungstemperatur seines Oxyds oxydierbar [Le Chatelier, Ph.Ch. I, 518 (1897)] und dieses Oxyd Ag_2O gibt bei Erhitzen nebenbei auch O_3 (E. Salkowsky, J.pr. **102**, 194).

Tatsächlich verestert Benzoesäure Phenol (6 : 1 T. unter den Versuchsbedingungen, s. S. 509, ohne Strom und Silberanoden) in geringem Grade. Demnach, wohl unter primärer Phenolbildung, entsteht ferner Phenylbenzoat rein chemisch neben Ag und Ag-Benzoat bei viertelstündigen Zusätzen (in 1 bis 2 Stunden) von a) Silberoxyd, b) Silberperoxyd[2]) unter CO_2-Durchleiten zu der (mit Ag-Elektroden benutzten) 200° heißen Elektrolytschmelze[3]). Auf erheblichere Komplexbildung in

---

¹) Durch Auswalzen des sub 1 benutzten Cu-haltigen Ag zum Anodenzylinder, zwischen Stahlwalzen, die versehentlich mit Kautschukabfall verunreinigt waren. Bei Auflösung des Ag in HNO_3 trat Schwärzung desselben ein, und es blieben ein paar unwägbare schwärzliche Flöckchen zurück.

²) Nach J. Olivier, R. **18**, 354 (1918).

³) Verdünnung der Mutterlaugen brachte äußerst geringe Menge eines nach Diphenyl riechenden Körpers.

⁴) Silbermonobenzoat bleibt bei 260° noch ungeschmolzen, und seine 10%/0ige Lösung in gleich viel K-Benzoat haltender, geschmolzener Benzoesäure erscheint bei 200° kaum merklich getrübt. Die lang bekannte Phenylbenzoatbildung bei trockner Destillation des Kupferbenzoats deutet dagegen auf ein mögliches, analoges Verhalten bei Ersatz des 2-wertigen Cu durch das ihm nahestehende gleichwertige Silber. Auch das Auftreten von Estern (mit gleichem Säure- und Alkoholradikal) bei Jodeinwirkung in der Hitze auf fettsaure Silbersalze könnte auf Wärmezersetzung intermediär gebildeter Abkömmlinge 2-wertigen Silbers beruhen:

$$2J + 2RCOOAg = AgJ + [Ag(RCOO)_2]J = 2AgJ + CO_2 + RCOOR,$$

wobei das Zwischenprodukt als das A. Simoninische [M. **14**, 81 (1893)], ev. als primäre Form desselben, denkbar ist. Ein völlig entsprechendes, bei der gleichen Reaktion auf Silberbenzoat [nach N. Bunge, C. II, 814 (1900)], zersetzt sich wegen Jodsubstitution nur partiell analog weiter [vgl. K. Birnbaum u. H. Reinherz, B. 456 (1882)], da es sonst nach obiger Gleichung (falls diese gültig), benzoesaures Phenyl liefern müßte, neben Ag und CO_2.

¹) In einer 2,6%/0 ihres K-Salzes haltenden, Wasser übersättigten geschmolzenen Benzoesäure (150°) ließ sich nach Stromdurchgang (110 V, 0,3 bis 0,5 A/cm²) an einer mit heißer konz. H_2SO_4 behandelten, frisch ausgeglühten Feinsilberanode noch eben das sofortige Auftreten einer schwärzlichen, alsbald bräunlich werdenden und mit weißem, silbersalzhaltigem Überzug sich bedeckenden Färbung erkennen. Nach mechanischer Entfernung desselben oder Eintrocknen (Rissigwerden) gab JK-Stärke (salzsauer oder in 50%/0iger essigsaurer, mit Na-Acetat gesättigter Lösung) stellenweise Dunkel-(Violett-)Färbung, auf das Oxyd eines höherwertigen Silbers deutend, da analoge Peroxydbildung desselben in H_2SO_4 schon durch Wöhler, Chem.N. **18**, 189 (1869), bekannt. Besser jedoch vergleichbar der Entstehung von Plumbi-Chromat-$Pb(CrO_4)_2$-Flecken an einer Bleianode in Chromsäure bestimmten Gehalts [Elbs u. R. Nübling, Z.El.Ch. 776 (1903)]. Dementsprechend reagiert eine Zeitlang im zugeschmolzenen Glasrohr aufbewahrtes Ag-Hyperoxyd [Darstellung nach C. Barbarowsky u. G. Kuzmann, Ph.Ch. **67**, 52 (1909)] mit Benzoesäure unter genannten Bedingungen (Beginn dieser Anmerkung) nur sehr träge, die verbleibende Hauptmenge zeigt die Reaktionen mit JK, HNO_3 und den Glykokollsilberspiegel (Salkowsky, s. oben) unverändert. — Viel ausgeprägter als Benzoesäure verhält sich nahe wasserfreie Essigsäure mit viel gelöstem Kristall-Na-Acetat gegen eine positive Ag-Elektrode.

²) Auch andere, bei Versuchstemperatur O abgebende Oxyde (Säuren) scheinen Benzoesäure in Phenol überzuführen, so Fe_2O_3 deren Dampf bei 500° [Sabatier u. A. Mailhe, C. r. **159**, 217 (1914)] und bei 200°, H_2O_2 die in konz. H_2SO_4 gelöste [Hanriot, C. r., **102**, 1250 (1886)].

³) Diphenylspuren in derselben bei Wasserdampfdestillation. Behufs Phenolnachweis, absolut alkoholischer Auszug zur Trennung gelösten Silbers mit Tropfen HCl, der Benzoesäure mit alkolischem Kali versetzt, Aufkochen, H_2O Verdünnung, Bicarb.-Zus., Eindampfen, Lösen und Ansäuern, Fällung mit verdünntem Br als Tribromphenolbrom, Waschen bis zur Reaktionslosigkeit des Ablaufs, erkannt durch Färbung, grün mit Benzidin, rot mit Anilin, beide in Chloroform [S. J. Lloyd, Am.Soc. **88**, I, 277 (1905).]

derselben zwischen Silber- und Kalium-Benzoat deutet weder das Verhalten beider in gesättigter Lösung des ersteren (Ausfällung) noch die voneinander fast unabhängigen Gefrierdepressionen in geschmolzener Benzoesäure.

Das Verhalten des anodisch oxydbildenden Silbers[1]) führt zu dem analogen des Platins[2]). In erhitzter, konz. H_2SO_4 löst sich PtO_3 als PtO_2 auf[3]). Die höhere Temperatur gleichfalls gestattende Benzoesäure an Stelle von Schwefelsäure könnte vielleicht PtO_3 nicht nur reduzieren, sondern ebenfalls, ev. als PtO_{3-x} in Form thermisch sofort weiter zerfallender Pt-Verbindung aufnehmen und hierdurch Aufklärung über das Verhalten einer Pt-Anode in geschmolzener Alkalibenzoat haltender Benzoesäuro geben, da bei geringen, gleichzeitig aufgenommenen Wassermengen der letzteren an einer solchen Anode primäre Metalloxydbildung durchaus annehmbar erscheint[1]).

1) Ersetzt man die Silber- durch eine Platinanode in 10%, Ag- und ebensoviel K-Benzoat haltender, geschmolzenen Benzoesäure, so erhält man bei 150 bis 160° auf derselben einen schwärzlichen, mit angesäuerter JK-Stärke Jod abscheidenden Belag, bei 200° geht aber der Strom rasch bis auf sehr geringe Werte zurück, während sich auf der positiven Elektrode eine graue Schicht bildet (an der negativen Silber abscheidet). Diese Schicht gibt, nach Entfernung anhaftender Benzoesäure und Benzoats durch Ammoniak, an heiße, verdünnte Salpetersäure Silber ab, und es bleibt eine gelbrote, vollkommen verbrennliche organische Masse. Bei schließlicher Fortlassung auch des Silberbenzoats (10%iges K-Benzoat in Benzoesäure zwischen Pt-Elektroden) entsteht bei ständiger Wassersättigung der Schmelze und depolarisierender o-Nitrobenzoesäure in der Kathodenzelle (Richtung der Elektroendosmose) anodisch an Pt (180 bis 190°) eine sehr schwer lösliche Substanz, neben sehr wenig eines unverseifbaren Körpers vom Verhalten des Diphenyls.

2) G. Gruber, Z.El.Ch. 621 (1910) u. 237 (1918).

3) L. Wöhler u. F. Martin, B. 3326 (1909).

Zusammenfassung.

1. Sowohl die Elektrolyse der Bleidiacetatschmelze nach Petersen, wie die des Mangandiacetats in geschmolzener Benzoesäure liefern anodisch, als bisher nicht angenommene Zwischenprodukte der Kolbeschen Reaktion, Salze höherwertigen Metalls. Bei denen der Monocarbonsäuren mit Basis konstanter Valenz ist ein solcher Vorgang zunächst nicht vorauszusetzen, es erscheint somit die Möglichkeit wechselnder Zwischenstufen der erwähnten Reaktion gegeben. — 2. Der Strom erzeugt, bei Silber als Elektrodenmetall, in K-Benzoat haltender, geschmolzener Benzoesäure — Phenylbenzoat — mindestens zum Teil durch Oxydation der Säure zu Phenol, mittels an der positiven Elektrode primär oder sekundär gebildeter Silberoxyde und Veresterung dieses Phenols.

Leipzig, physikal.-chem. Institut.

1) Auch bei niederer Wärme könnten an Pt frisch abgeschiedene unter erhöhtem O-Druck stehende Oxyde desselben bis zu PtO_x (Gruber, l. c.) leichter zur Bildung höherwertiger, jedenfalls höchst instabiler Salze mit Säuren befähigt sein als im isolierten Zustand.

F. Koref-Berlin:

VERSUCHE ÜBER DAS WEITERWACHSEN VON METALLKRISTALLEN DURCH ABSCHEIDUNG AUS DER GASPHASE.

(Hierzu 12 Figuren.)

I. Ziel der Versuche.

Von der Möglichkeit, Metalle aus der Gasphase niederzuschlagen, und zwar durch Zersetzung flüchtiger Metallverbindungen, machte schon vor vielen Jahren die Glühlampenindustrie Gebrauch. Lodyguine[1]) erzeugte einen zusammenhängenden Niederschlag von Wolfram auf einem Platindraht oder Kohlefaden, indem er ein Gemisch von Wolframhexachlorid und Wasserstoff über den zur Rotglut erhitzten Kohle- oder Wolframfaden leitete.

Es wurde nun im Versuchslaboratorium der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung (Osramkonzern) versucht, nach dieser Methode des Aufpräparierens einen Wolframniederschlag auf einem Wolframeinkristalldraht[2]) zu erzeugen. Zweck der Untersuchung war festzustellen, ob der aus einem einzigen Kristall bestehende Ausgangsdraht die Struktur des darauf erzeugten Niederschlages merkbar beeinflußt. Es sei vorweggenommen, daß diese Erwartung sich erfüllt hat; es gelingt unter geeigneten Arbeitsbedingungen, den Ausgangseinkristall als einheitlichen Kristall weiter wachsen zu lassen und so einen vergrößerten Metallkristall zu züchten.

1) Weber, Die elektrischen Metallfadenglühlampen, Seite 12.

2) Über den Einkristall vgl. W. Böttger, Z.El.Ch. **23**, 121 (1917); ferner R. Groß und N. Blaßmann, JaMrl., Beilage, **42**, 728 (1919).

II. Apparatur.

Für die Versuche, die gemeinsam mit den Herren Dr. Hans Hoffmann und Dr. Fischvoigt ausgeführt wurden, diente folgende Apparatur (Fig. 1): In einem elektrischen Ofen befindet sich der Glasrezipient *G*, welcher am Ende die kugelartige Erweiterung *K* zur Aufnahme des festen Wolframhexachlorids trägt. Dieses hat einen Schmelzpunkt von ca. 275° C und einen Siedepunkt von 347° C. In den Rezipienten hinein ragt das Rohr *T*, in welches ein Thermometer oder Thermoelement eingeführt wird; es trägt gleichzeitig die Metallklemmen *a-a*, zwischen denen der zu behandelnde Draht ausgespannt ist. Die elektrischen Zuführungsdrähte zur Erhitzung desselben durch-

setzen ebenso wie das Rohr *T* den dicht schließenden Gummistopfen. Der Wasserstoff tritt ein durch das Rohr *h* und belädt sich mit Wolframhexachloriddämpfen. Das Gasgemisch durchströmt nunmehr den Rezipienten *G* und verläßt denselben durch das Glasrohr *p*, welches ins Freie oder zur Pumpe führt. An dem auf Rotglut erhitzten Einkristalldraht zersetzt sich ein Teil des Gasgemisches, wobei sich Wolfram niederschlägt. Der sich dabei bildende Chlorwasserstoff wird hinter der Apparatur absorbiert. Bei Versuchen mit vermindertem Druck wird der Wasserstoff von der Pumpe her angesaugt, durch geeignete Drosselung des am Eintrittsrohr *h* angebrachten Hahnes wird der Gasdruck in der Apparatur in gewünschter Weise vermindert. Die Wolframhexachloridkonzentration läßt sich durch Variation der Ofentemperatur weitgehend variieren.

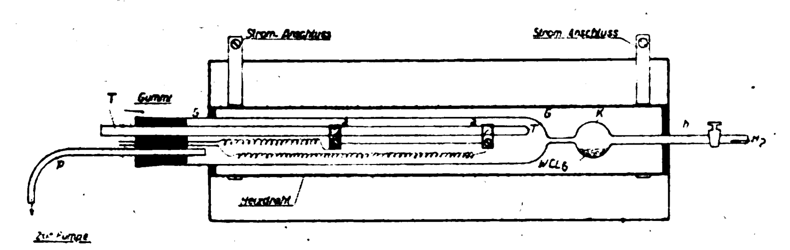


Fig. 1.

III. Die bei verschiedenen Versuchsbedingungen sich bildenden Bewachsprodukte.

Zunächst wurde bei Atmosphärendruck und einer Ofentemperatur von ca. 250° C gearbeitet. Dabei bildeten sich schwammige oder dendritische kleinkristallinische Abscheidungen, die schlecht hafteten. Nach Herabsetzung der Ofentemperatur und somit des Wolframhexachloridpartialdruckes entstanden fester haftende schalige und mehr oder weniger kleinkristallinische Ablagerungen. Fig. 2 und 3 zeigen Querschliffe solcher Produkte. Die Kristallstruktur ist durch leichtes Anätzen mit alkalischer Ferricyankaliumlösung sichtbar gemacht.

Darauf wurde zu vermindertem Druck übergegangen und durch geeignete Konzentrationsbedingungen erreicht, daß der präparierte Einkristallfaden als einheitlicher Kristall weiterwächst. Man erkennt dies sofort daran, daß der ursprünglich zylindrische Faden kantig wird. Fig. 4 zeigt einen Querschliff durch einen bewachsenen Einkristallfaden, der von einem Anfangsdurchmesser von 0,05 mm auf das $3^1/_2$ bis 4 fache gewachsen ist und dabei achtkantig geworden ist. Die Grenze zwischen Mutterkristall und Bewachsung ist in dem Querschliff kaum wahrzunehmen. Der Schliff ist in üblicher Weise angeätzt und zeigt das für die Wolframeinkristallstruktur charakteristische Aussehen. Von der zufälligen Lage der Kristallachsen zur Fadenachse hängt es ab, ob sich ein viereckiger, sechseckiger oder achteckiger Querschnitt ausbildet. Fig. 5 zeigt einen viereckigen, Fig. 6 einen sechseckigen Querschnitt. In Fig. 5 ist die Grenze zwischen Kern und gezüchtetem Mantel deutlicher wahrzunehmen. Fig. 7 zeigt einen bewachsenen Faden im Längsschliff. Als günstige Bedingungen für das Züchten dieser vergrößerten Einkristalle wurden ermittelt eine Ofentemperatur von ca. 110° C, Wasserstoffgeschwindigkeit von 35 l/Std., Gasdruck im Rezipienten von 12 mm Quecksilber und eine Fadentemperatur von etwa 1000° C. Dabei ist das Auswachsen von 0,05 mm auf 0,15 mm ∅ in 30 bis 40 Minuten erreicht. In dem Maße, wie der ausgespannte Faden dicker wird, nimmt sein Widerstand ab; seine Temperatur muß durch geeignete Regulierung der vorgeschalteten Widerstände konstant gehalten werden. Das einwandfreie Weiterwachsen gelingt bei den angewandten Durchmessern, nämlich 0,05 bis 0,015 mm, nur bis zum 3 bis 4 fachen des Ausgangsdurchmessers. Bei weiterer Bewachsung setzen sich auf den Kristallflächen häufig kleine Pyramiden auf, so daß das einheitliche Weiterwachsen der Fläche gestört wird. Die Weiterzüchtung des Einkristalls gelingt übrigens auch, wenn man statt des Wasserstoffs Stickstoff als Mischgas wählt. In diesem Falle sind die gezüchteten Kristalle aber weniger gut ausgebildet, es treten häufiger Störungen auf.

IV. Der Vorgang des Wachstums.

Bevor wir uns weiter mit den Eigenschaften unserer Anwachskristalle beschäftigen, wollen wir noch ein wenig bei dem Vorgang des Kristallwachstums verweilen. Die dabei gemachten Beobachtungen stehen im Einklang mit kristallographischen Arbeiten von Prof. Groß über den Übergang vom regelmäßigen zum regellosen Kristallwachstum, über welche dieser Autor dieser Tage auf dem Naturforschertag in der Abteilung Mineralogie vorgetragen hat. Danach findet beim Weiterwachsen eines Kristalls das Zusammentreten der Atome zum Kristallverband in der nächsten Nähe der Kristalloberfläche statt, in bevorzugten Fällen an der Oberfläche selbst. In diesem besten Fall ist nur ein einziger Keim vorhanden, nämlich der Mutterkristall selbst. An ihn lagern sich die Partikelchen in nahezu atomarer Verteilung an, der Kristall wächst daher störungsfrei mit ebenen Begrenzungsflächen aus. In dieser Weise verläuft auch bei uns der Vorgang im Falle der Abscheidung aus genügend verdünnter Atmosphäre. Bei größerer Konzentration treten aber die sich abscheidenden Atome schon vor der Oberfläche des wachsenden Kristalls zu Kriställchen zusammen, und wir haben so eine Mehrzahl von Keimen. Jetzt werden die Keime, bevor sie mit der Fläche des vordringenden Kristalls in Berührung kommen, so groß, daß die

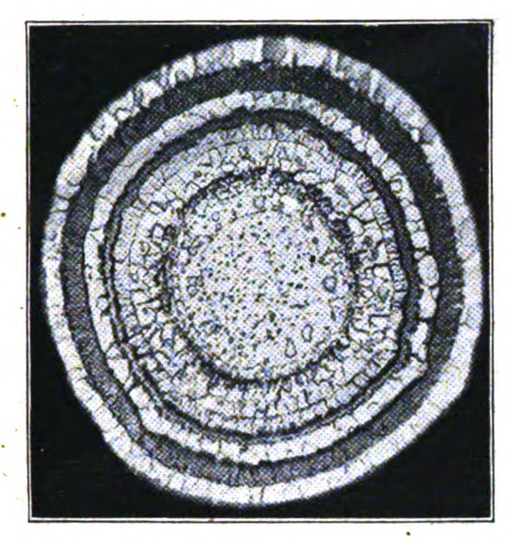


Fig. 2.

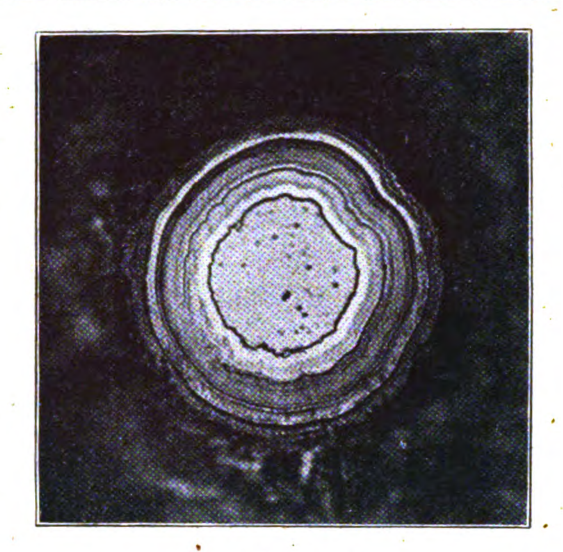


Fig. 3.

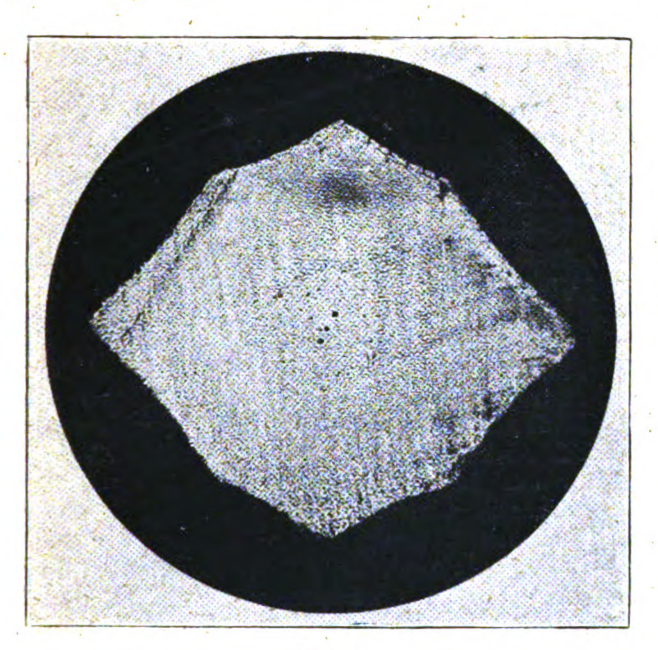


Fig. 4.

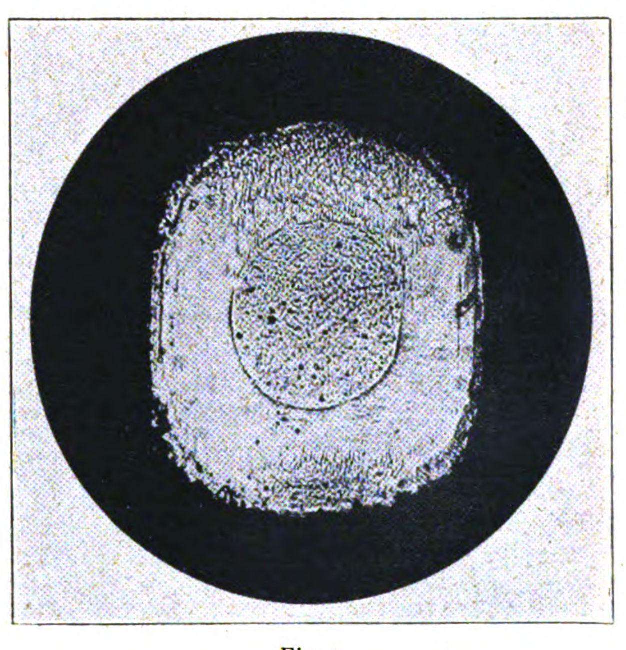


Fig. 5.

Kräfte des Mutterkristalls nicht imstande sind, eine Parallelorientierung hervorzurufen. Es lagert sich ein Haufwerk unorientierter kleiner Kristalle auf dem Mutterkristall ab; statt eines vergrößerten Einkristalls erhalten wir ein Aggregat kleiner Kriställchen, die erwähnten schlecht haftenden schwammigen und dendritischen Ablagerungen. Bei Fig. 2 liegt ein Sonderfall hiervon vor, nämlich sogenanntes sphärolithisches Wachstum. Obwohl die Kräfte des Mutterkristalls für die Orientierung der Anlagerung nicht mehr wirksam sind, kommt eine gewisse Gesetzmäßigkeit der Anordnung zustande. Die aufsitzenden Kriställchen sind strahlig orientiert und außerdem schalig abgesondert. Hier sind die schwierig zu überblickenden Bedingungen des Konzentrationsabfalles rings um den Draht, die Richtung der Konvektionsströme und andere Faktoren maßgebend. Auf die Einzelheiten dieser Bedingungen einzugehen, würde zu weit führen. Es genügt die Feststellung, daß die richtende Kraft des Mutterkristalls nicht mehr imstande ist, die Lage der neu herantretenden Kriställchen zu bestimmen.

Ein schwierig einzustellender, aber doch interessanter Grenzfall wurde in einem Fall bei Anwendung verminderten Druckes zufällig getroffen. Fig. 8 zeigt den dazugehörigen Querschliff. Hier haben wir an den Ecken, also den am weitesten vorspringenden Teilen des vordringenden Mutterkristalls, keimfreies Wachstum und somit glatte Anlagerung. Die materialverzehrende Wirkung der Ecke hält die Konzentration genügend niedrig.

An der Mitte der langsam wachsenden Fläche hingegen wird weniger Wolfram verbraucht; es bilden sich dort Stellen größerer Übersättigung und infolgedessen auch Keime aus. Diese bleiben aber genügend klein und werden daher vom Mutterkristall in paralleler Lage eingeordnet. Dieser Fall entspricht dem in der Natur bekannten graupeligen Anwachsen. Dieses graupelige Anwachsen hat sich nach den Untersuchungen von Groß auch beim Steinsalz durch Wahl einer ganz bestimmten, nicht zu großen Übersättigung der den Kristall umgebenden Lösung realisieren lassen.

V. Mechanische Eigenschaften der Anwachskristalle.

Wir kehren nunmehr zu dem durch Aufwachsen entstandenen Wolframeinkristall zurück und wollen die Eigenschaften desselben näher betrachten. Wir haben bereits gesehen, daß der aufgewachsene Einkristall sich von dem Ausgangseinkristall kristallographisch und metallographisch in keiner Weise unterscheiden läßt. Trotzdem zeigt sich in den mechanischen Eigenschaften beider ein bemerkenswerter Unterschied. Der normale Einkristalldraht zeichnet sich durch die ihm eigentümliche, durch beliebig starkes Erhitzen nicht zerstörbare Biegsamkeit aus. Unser Anwachskristall ist dagegen so spröde, daß er bei geringer Biegung in mehrere Stücke zerspringt. Durch kurzes Erhitzen auf hellste Weißglut aber wird diese Sprödigkeit beseitigt. Wenige Minuten auf etwa 2500° C erhitzt, ist der angewachsene Einkristall von einem gewöhnlichen auch hinsichtlich seiner Biegsamkeit nicht zu unterscheiden. Dabei ist metallographisch und, wie neuere Untersuchungen gezeigt haben, auch röntgenographisch zwischen dem spröden und dem nachträglich duktil gemachten Anwachskristall ein Unterschied nicht festzustellen. Eine ähnliche auffällige Beobachtung hat Burger[1]) an Zinneinkristallen gemacht. Er hat festgestellt, daß Zinneinkristalldrähte, die nach verschiedenen Methoden durch Kristallisieren aus der Schmelze hergestellt wurden, zunächst spröde sind und durch mehrstündiges Tempern biegsam und plastisch deformierbar werden. Auch Polanyi und von Gomperz[2]) haben von Zinkeinkristalldrähten sowohl spröde als dehnbare Präparate hergestellt. In diesem Fall scheint es sich aber um eine andere Erscheinung zu handeln als bei uns. Die Dehnbarkeit bzw. Sprödigkeit der von Mark, Polanyi und Schmid[3]) untersuchten Zinkeinkristalldrähte scheint von einer bestimmten Lage der Kristallachsen in der Drahtachse abzuhängen, derart, daß nur bei einer bestimmten Lage der Gleitflächen im Draht Dehnbarkeit vorliegt. Jedenfalls machte Polanyi keine Mitteilung darüber, daß sich seine spröden Zinkeinkristalle durch Temperaturbehandlung in dehnbare verwandeln lassen.

Die Tatsache, daß der frisch gewachsene und der geglühte Anwachskristall sich mechanisch so verschieden verhalten, obgleich sie sowohl stofflich als auch in ihrer Kristallgitteranordnung nicht zu unterscheiden sind, ist äußerst auffällig; man kann sich schwer vorstellen, worin die durch das Ausglühen bewirkte irreversible Änderung eigentlich besteht. Man hätte daran denken können, daß in dem frisch gewachsenen Anwachskristall trotz Ausbildung der Kristallflächen die feinbauliche Anordnung noch nicht ganz vollkommen und von kleinen Fehlorientierungen durchsetzt ist, die erst beim Erhitzen schwinden, daß also die Wirkung des Erhitzens in einer Einformung des Kristallgitters besteht. In diesem Fall müßte sich aber das Röntgenphotogramm des spröden und getemperten Anwachskristalls unterscheiden. Und dies ist nicht der Fall. Herr Professor Groß hat in diesen Tagen die entsprechenden Aufnahmen gemacht. Ein Anwachskristall wurde nach der Laue-Methode durchleuchtet; dann wurde unmittelbar vor der Röntgenröhre der Draht, der sich in einer Wasserstoffatmosphäre befand, ausgeglüht und dann die gleiche Stelle abermals durchleuchtet. Die beiden erhaltenen Röntgenbilder lassen sich zur Deckung bringen, beide stellen ein sauberes störungsfreies Wolframröntgenphotogramm dar. Die Ursache der Eigenschaftsänderung ist also vorläufig unaufgeklärt.

Die Zerreißfestigkeit des spröden und duktil gemachten Anwachskörpers wurde, wenn auch nicht mit großer Genauigkeit, ermittelt. Es wurde der Einfachheit halber angenommen, daß sich die Zerreißfestigkeit des bewachsenen Einkristalls additiv aus der Zerreißfestigkeit von Kern und Mantel zusammensetzt. Die Zerreißfestigkeit des gewöhnlichen Wolframeinkristalldrahtes beträgt ca. 120 kg pro mm². Die Zerreißfestigkeit des spröden Anwachsmantels wurde so zu ca. 40 kg pro mm² und die des durch Erhitzen duktil gemachten Anwachsmantels zu ca. 80 kg pro mm² ermittelt. Durch das Erhitzen nähert sich also die Zerreißfestigkeit des Anwachskristalls der des normalen Einkristalldrahtes.

VI. Bewachsen eines deformierten Einkristalls.

Nachdem die Bedingungen für die Weiterzüchtung eines Einkristalls ermittelt waren, wurde nun die Aufgabe in Angriff genommen, festzustellen, ob auch ein deformierter Einkristalldraht als Einkristall weiterzuwachsen vermag. Zweck dieser Untersuchung war, einen Beitrag zur Aufklärung der Frage zu erhalten, welche Veränderungen in einem Kristall bei Deformation vor sich gehen, insbesondere, ob dabei das Kristallgitter so weit gestört wird, daß es nicht mehr als Keim für den kristallographischen Anbau weiteren Materials dienen kann. Zu diesem Zweck wurden Ein-

[1]) Physica, Niederländische Zeitschrift für Naturkunde **II**, 56 (1922).
[2]) ZPh. **8**, 184 (1922).
[3]) ZPh., **12**, 58 (1922).

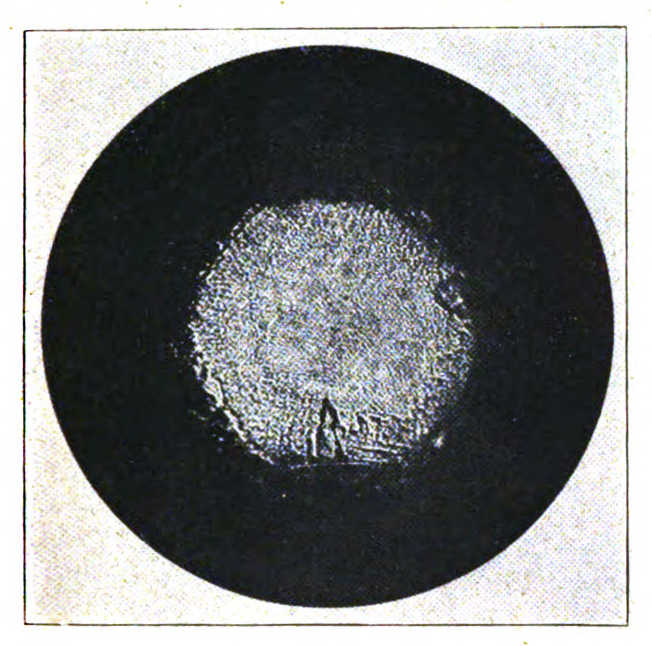


Fig. 6.

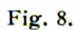


Fig. 8.

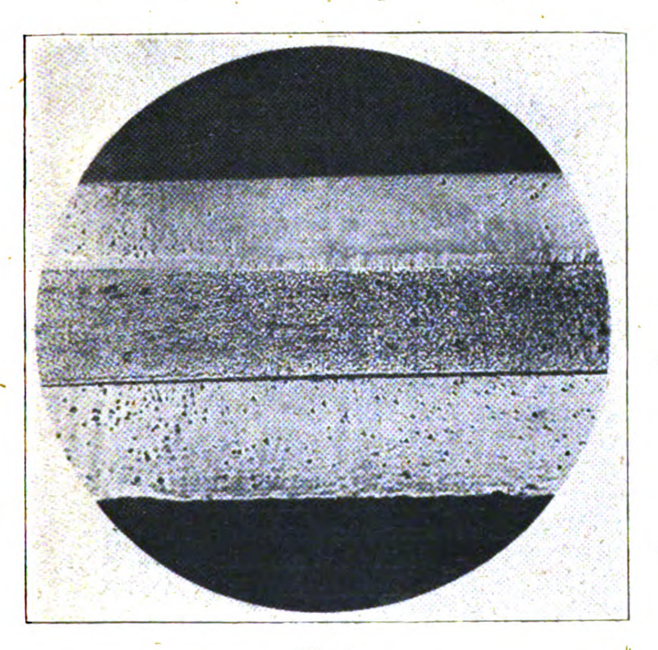


Fig. 7.

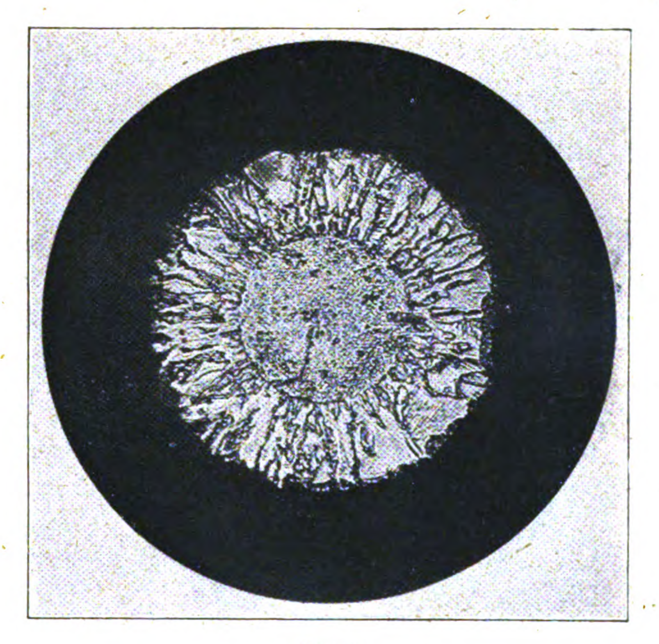


Fig. 9.

kristallfäden vom Durchmesser ca. 0,1 mm stufenweise durch Düsen heruntergezogen bis zu einem Durchmesser von 0,5 mm. Die heruntergezogenen Fäden wurden sodann zur Bewachsung gebracht. Ein Teil derselben wurde vor der Bewachsung bei hellster Weißglut ausgeglüht, um die durch das Herunterziehen in dem Kristall erzeugte Spannung zu entfernen. Sowohl der ausgeglühte als auch der nicht ausgeglühte deformierte Faden wuchsen als Einkristall aus. Das gleiche trat auch nach andersartigen Deformationen ein, z. B. Tordieren oder Aufwickeln in Schraubenform.

Nun lag der Gedanke nahe, auch den bewachsenen Ernkristallfaden, nachdem er durch Ausglühen duktil gemacht war, herunterzuziehen, abermals als Einkristall zu bewachsen und dieses Verfahren beliebig oft aneinanderzureihen. Man hätte hiermit ein Verfahren gewonnen, um aus einem kleinen Stück Einkristallfaden beliebig lange Einkristallfäden zu erzeugen, da jedesmal beim Herunterziehen auf die Hälfte des Durchmessers die Länge sich auf das Vierfache gesteigert hätte. Diese Erwartung hat sich aber nicht erfüllt. Wenn man nämlich den kantig bewachsenen Einkristall herunterzieht, so lastet zunächst der ganze Druck der Ziehdüse auf den Kanten, und diese werden

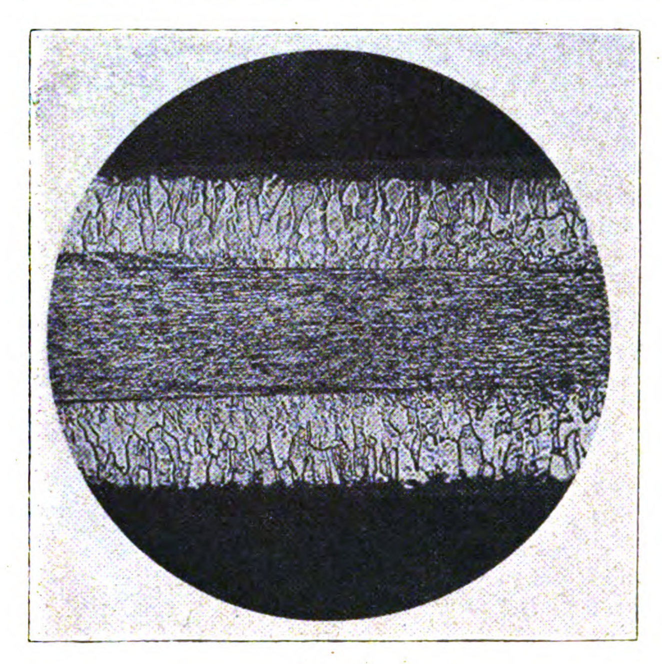


Fig. 10.

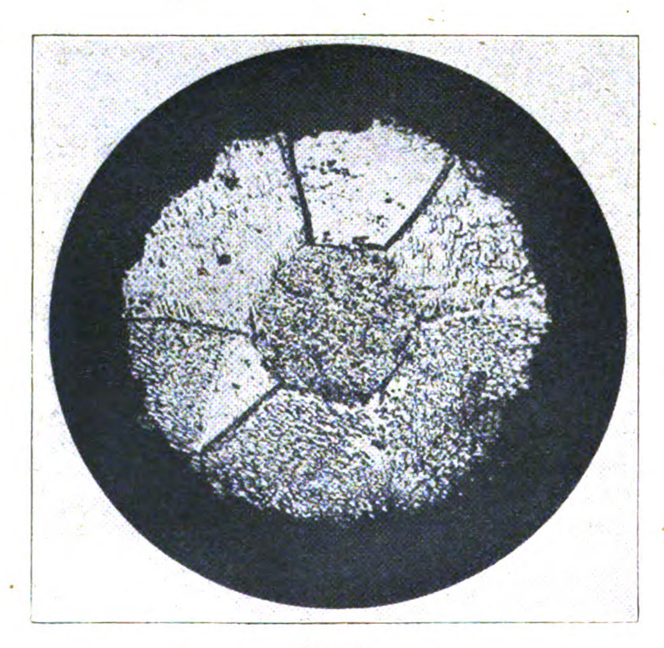


Fig. 11.

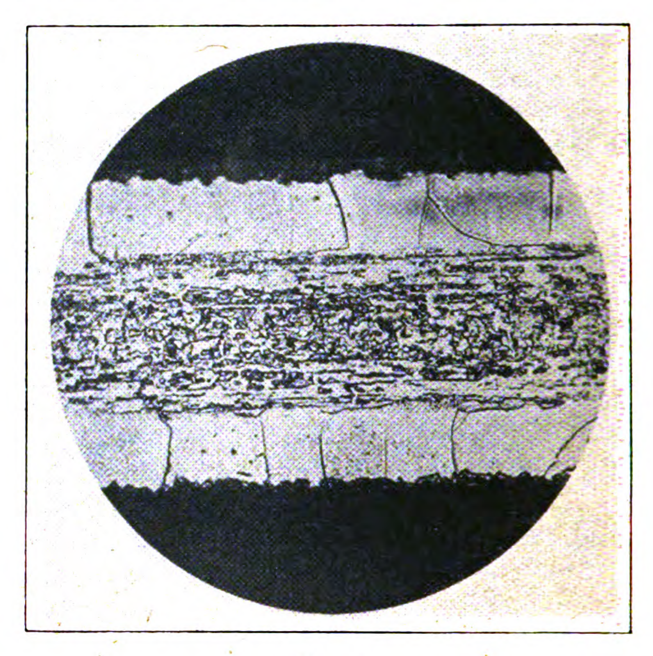


Fig. 12.

durch die abnorm hohe spezifische Belastung stark überbeansprucht. Glüht man dann den heruntergezogenen Faden aus, um ihm die Spannung zu nehmen, so tritt infolgedessen Rekristallisation ein unter Zerfall des Einkristalls und Ausbildung mehrerer Kristalle mit aneinandergrenzenden Stoßstellen. Bei der sich anschließenden zweiten Bewachsung wächst jeder der bei der Rekristallisation entstandenen Kristalle für sich weiter, die Korngrenzen setzen sich durch die zweite Bewachsungszone fort. Da nun beim Wolfram die Korngrenzen zweier Kristalle Stellen stark verminderter Festigkeit sind, so ist ein in dieser Weise zweimal bewachsener Einkristalldraht spröde, und diese Sprödigkeit läßt sich nunmehr auch durch Ausglühen nicht mehr beseitigen.

VII. Bewachsung gezogener Drähte.

Schließlich wurde nun noch als Ausgangsdraht für die Bewachsung ein gewöhnlicher gezogener Wolframdraht verwendet, wie er in der Glühlampenindustrie vorwiegend gebraucht wird. Ein solcher besteht bekanntlich aus zahlreichen verflochtenen Faserkristallen. Er enthält einen kleinen Prozentsatz eines schwer flüchtigen Oxydes, das dazu bestimmt ist, die Rekristallisation und damit das Verschwinden der Faserstruktur zu hemmen. In diesem Fall bildet jeder an der Oberfläche des Drahtes liegende Faserkristall den Keim für das Anwachsen eines einzelnen Kristalls. Der in Fig. 9 u. 10 dargestellte geätzte Längs- und Querschliff zeigt das zu erwartende Bild. Eine große Zahl kleiner selbständiger Kristalle wächst von der Peripherie her strahlig und im Querschliff sektorförmig aus.

Wird ein so bewachsener gezogener Draht nunmehr 15 Minuten auf 2500° C erhitzt, so vereinigen sich die zahlreichen kleinen Kristalle des strahligen Mantels zu wenigen großen Kristallen, während im Kern die Vereinigung der kleinen Faserkristalle infolge der bremsenden Wirkung des anwesenden Oxydes noch nicht stattfinden kann; man sieht vielmehr im Kern nur eine ganz geringfügige Vergröberung. Fig. 11 u. 12 zeigen den Längs- und Querschliff des ausgeglühten bewachsenen Glühlampendrahtes. Dieser Versuch ist aus folgendem Grunde von Interesse. In der Metallkunde wurde das Zusammenwachsen der Kristalle von

Gußmetallen bisher niemals beobachtet[1]). Dies wird einerseits darauf zurückgeführt, daß Metallkristalle nur nach voraufgegangener mechanischer Deformation sich vereinigen können. Auf der anderen Seite sagt Tammann[2]), daß die Kristalle nur durch zwischen ihnen liegende, auch mikroskopisch nicht wahrnehmbare Zwischenschichten am Zusammenwachsen verhindert werden und daß die Wirkung der Deformation in der Zerstörung der Zwischenschichten besteht. Zwei Ausnahmen widersprachen bisher der Erfahrungstatsache, ohne indessen vollkommen beweisend zu sein. Sauerwald[3]) hat in einer kürzlich veröffentlichten Arbeit nachgewiesen, daß in Stücken aus gepreßten Metallpulvern beim Sintern eine weitgehende Kornvereinigung stattfindet. Ebenso beruht ja auch die Bildung des Wolframeinkristalls nach dem Pintsch-Verfahren auf einer Sammelkristallisation, also der Vereinigung von kleinen Kristallen[4]). In diesen Fällen kann man aber immerhin annehmen, daß entweder der Preßdruck eine entscheidende Rolle spielt oder daß die kleinen Partikelchen des Metallpulvers von ihrer Herstellung (meist Reduktion) her eine Spannung in sich tragen. — Ein weiterer Fall von Kornvereinigung bei nicht beanspruchten Metallen wurde ferner an elektrolytischen Niederschlägen beobachtet. Auch hier läßt sich einwenden, daß bei der Entstehung des elektrolytischen Niederschlages unter dem Einfluß der Stromlinien die niedergeschlagenen Metallpartikeln eine Spannung erhalten; diese hat sich auch zeigen lassen an abgeschälten elektrolytischen Niederschlägen[1]). In unserem Fall hingegen, wo die Abscheidung lediglich unter Wirkung der Kristallkräfte erfolgt ist, dürfte von einer in die Partikeln hineingebrachten Spannung wohl kaum die Rede sein. Trotzdem findet eine Kornvereinigung statt, womit die Erfahrungsregel, daß Kornvereinigung ohne mechanische Deformation nicht stattfinden kann, als durchbrochen angesehen werden muß.

1) Vgl. Z. Jeffries und R. S. Archer, ChMet. **26**, 402 (1922); C. **93** II, 1131 (1922).
2) Z.a.Ch. **121**, 275 (1922).
3) Z.a.Ch. **122**, 277 (1922).
4) Vgl. Groß und Blaßmann l. c.

VIII. Schluß.

Zum Schluß möge noch darauf hingewiesen werden, daß das Weiterzüchten von Metalleinkristallen zweifellos auch auf anderem Wege als durch Zersetzung flüchtiger Metallverbindungen ausgeführt werden kann. Bei geeigneten Konzentrationsbedingungen wird man z. B. Metalldampf auf Einkristalle niederschlagen können. Ferner dürfte es auch möglich sein, durch Abscheidung auf elektrolytischem Wege Metalleinkristalle weiterwachsen zu lassen. Dafür ist allerdings Wolfram nicht geeignet.

1) Vgl. F. Kohlschütter und E. Vuilleumier, Z.El.Ch. **24**, 300 (1918).

Herr Max Bodenstein:

DIFFUSION VON KATHODISCHEM WASSERSTOFF DURCH EISEN UND PLATIN.

Vor längerer Zeit haben Bellati und Lussana[1]) beobachtet, daß kathodisch abgeschiedener Wasserstoff durch die Eisenkathode diffundiert, an der er sich entwickelt, und sie haben eine ganze Anzahl Messungen ausgeführt über die Geschwindigkeit dieser Diffusion in Beziehung zur Stromstärke, zur Temperatur und zu anderen Größen. Winkelmann[2]) hat ihre Versuche wieder aufgenommen, Nernst und Lessing[3]) haben bei Palladium gezeigt, daß es sich tatsächlich um eine Diffusion durch das massive Metall handelt, während am Platin ihre Versuche für das Durchtreten des Gases durch feine Poren des dünnen Bleches sprachen, C. G. Schmidt und Lücke[4]) haben aber ganz kürzlich nachweisen können, daß auch beim Platin wahre Diffusion durch das Metall stattfindet.

Alle diese Arbeiten haben das Problem rein wissenschaftlich behandelt. Technische Gesichtspunkte — die Veränderungen der Festigkeitseigenschaften des Eisens — beachtete daneben eine Untersuchung von Charpy und Bonnerot[1]) sowie eine aus dem Laboratorium der General Electric Company von Fuller[2]), die beide in gänzlicher Unkenntnis der früher Genannten ausgeführt wurden.

Ich habe seit dem Referat Ostwalds über die an erster Stelle genannte Arbeit[3]) das Thema immer auf meinem Wunschzettel stehen gehabt — hing es doch offensichtlich nahe zusammen mit der damals noch sehr ungeklärten Frage der „Überspannung", und wenn auch diese letztere inzwischen viel von ihrer Ungeklärtheit verloren hat, so schien es doch auch heute noch lohnend, einige Versuche dem Gegenstand zu widmen, die dann Herr Dr.-Ing. Lücking in den letzten Semestern mit großem Eifer ausgeführt hat.

Wie schon erwähnt, haben Bellati und Lussana eine Beziehung gesucht zwischen Strom-

1) Bellati und Lussana, Atti del Reale Istituto Veneto delle science (7) **1**, 1173 (1890) und **2**, 987 (1891).
2) Winkelmann, Ann. d. Physik (4) **17**, 589 (1905).
3) Nernst und Lessing, NGö. Math.-phys. Kl. 146 (1902).
4) C. G. Schmidt und Lücke, ZPh. **8**, 152 (1922).

1) Charpy und Bonnerot, C. r. **154**, 592 (1913); **156**, 394 (1914).
2) Fuller, Trans. Amer. Electrochem. Soc. **36**, 323 (1920).
Vortrag vor der Am. Elektrochem. Soc.; danach eine ausgiebige Diskussion.
3) Ostwald, Ph.Ch. **7**, 229 (1890); **9**, 378 (1892).

stärke und Diffusionsgeschwindigkeit; sie beobachteten, daß diese mit jener zunimmt, bei ganz kleinen Stromdichten ungefähr proportional, später langsamer.

Winkelmann fand bei seinen Versuchen nur diese letztere Beziehung, eine Steigerung der Stromstärke auf das Doppelte ließ die Diffusion etwa auf das 1,6- bis 1,8fache wachsen, er betont aber sehr richtig, daß nicht die Stromstärke das Maßgebende sein könne, sondern die Spannung — aber diese seine „wirksame Spannung" definiert er dann höchst merkwürdig als die Differenz zwischen der Klemmspannung von Anode zu Kathode bei Stromdurchgang und der Polarisationsspannung, die unmittelbar nach Stromunterbrechung gemessen wird — was er also in Betracht zieht, ist ungefähr der im Elektrolyten infolge seines Widerstandes stattfindende Spannungsabfall — und wie der auf den an der Kathode entwickelten Wasserstoff eine Wirkung ausüben soll, ist schlechterdings nicht einzusehen.

So haben wir versucht, die kathodische Spannung mit der Geschwindigkeit der Diffusion in Beziehung zu setzen, und ich glaube, daß nur so eine Klärung des Vorganges möglich ist.

Die Ausführung der Versuche war verhältnismäßig einfach: Als Gefäß für die Elektrolyse diente ein Becherglas von etwa einem Liter Inhalt, das in einem Thermostaten (25°) stand; der Elektrolyt war normale Schwefelsäure, die Anode ein langer starker Platindraht, der in Windungen die Kathode im reichlichen Abstand allseitig umgab. Diese war ein Hohlkörper von Eisen, aus dem eine Kapillare zu einer Bürette für die Gasmessung führte. Der Hohlraum war mit einem massiven Eisenkörper möglichst vollständig ausgefüllt, der Raum im Inneren der Kathode war daher außerordentlich klein, so daß Schwankungen der Temperatur — die übrigens nicht auftraten — und des Barometerstandes die Beobachtungen nicht fälschen konnten. Die Form des Kathodenkörpers war zunächst bei einigen Versuchen nach dem Vorgange von Bellati und Lussana ein Parallelepiped von etwa $1 \times 5 \times 10$ cm, dessen schmale Wände aus einem Messingrahmen bestanden, auf den die beiden breiten in Form von 0,1 mm dicken Eisenblech aufgelötet waren, später wurden Rohre verwendet, die aus solchem und stärkerem Blech hergestellt waren, bei noch späteren Versuchen — die das chemische Verhalten des diffundierten Wasserstoffes zum Gegenstand hatten — Stücke möglichst dünnwandigen gezogenen Stahlrohrs. Immer waren die Lötnähte mit einem Lack überzogen, für niedrige Temperatur mit Wachs-Kolophoniummischung, für höhere mit Heizkörperlack, der sich recht gut bewährte. Die Oberfläche der Kathode betrug, außer bei den letztgenannten „chemischen" Versuchen, immer 100 cm^2; die verwandten Stromstärken, mit der gleichen Ausnahme, 0,8, 0,4 und 0,2 A.

Die kathodische Spannung wurde mit der üblichen Kapillare abgenommen, gegen eine Wasserstoffelektrode in der gleichen Schwefelsäure gemessen. Diese Messung ergibt daher direkt die Überspannung, die gegenüber der reversiblen Wasserstoff-Elektrode zur Abscheidung des Wasserstoffes mehr aufzuwenden ist — allerdings mit einer kleinen Korrektur. Ein Teil dieser Spannung entstammt dem Umstande, daß durch den Strom die Lösung an der Kathode an Wasserstoffionen verarmt. Der Anteil ließe sich ermitteln, indem die gleichen Messungen mit einem Zylinder von platiniertem Platin ausgeführt würden, das bei diesen noch immerhin bescheidenen Stromdichten praktisch frei von Überspannung arbeitet. Diese Anteile betrugen für die drei Stromdichten 0,027, 0,023, 0,019 V. Sie wurden von den beobachteten Spannungen, die sich zwischen 0,25 und 0,55 V hielten, abgezogen.

Die Messungen verliefen nicht durchaus erfreulich: die unter scheinbar gleichen Umständen durchgehenden Gasmengen waren sehr schwankend. Zunächst zeigte jede Kathode ein inviduelles Verhalten, das auch durch möglichste Gleichförmigkeit der Vorbehandlung nicht beseitigt werden konnte. Dann war aber auch bei jeder einzelnen Zelle die Diffusionsgeschwindigkeit nicht konstant. Zunächst dauerte es geraume Zeit — meist mehrere Tage —, bis eine stationäre Wirksamkeit erreicht wurde, aber auch dann noch zeigten sich oft Schwankungen und nach einer Zeit, die oft kürzer war als die der Erreichung des stationären Zustandes, wurden die Zellen undicht. In allen Fällen hatte sich die Oberfläche erheblich verändert, ihre glatte Politur war verschwunden und hatte einer Rauheit Platz gemacht, die ihr etwa das Aussehen einer geglüht gewesenen platinierten Platinelektrode gab. Aber neben dieser allgemeinen Aufrauhung zeigten sich immer besonders angegriffene Stellen. Wie Bellati und Lussana schon beobachtet hatten, ist die Diffusion praktisch unabhängig vom Druck, der im Inneren der Kathode herrscht — bis 20 at Druck haben sie erreicht. Nun sind unsere Bleche niemals ganz frei von winzigen Hohlräumen; diese füllen sich bis zu immer steigenden Drucken, blähen sich auf und platzen schließlich. Das ist so charakteristisch, daß man die Erscheinung zur Prüfung auf das Vorhandensein solcher kleinen Hohlräume verwenden kann, eine Prüfung, die freilich immer positiv ausfallen dürfte. Diese aufgeblähten oder geplatzten Hohlräume lieferten oft sehr charakteristische Walzlinien auf den Blechen — aber sie führten auch sehr häufig zu sehr frühzeitiger Zerstörung der Kathoden.

Hierzu kam natürlich noch der trotz der ständigen kathodischen Polarisation nicht ganz vermeidbare Angriff der verdünnten Schwefelsäure. Bellati und Lussana haben einige, Winkelmann alle seine Versuche mit Natronlauge als Elektrolyt ausgeführt, und wir haben mit ihr auch natürlich

einige Proben gemacht. Aber der Erfolg war, daß die anfangs recht wirksame Kathode schnell schwächer wurde. Es schien, als ob das neben dem Wasserstoff wahrscheinlich primär abgeschiedene Natrium die Poren des Eisens verstopfte; die Hemmung ließ sich mit Wasser herauswaschen, aber sie kehrte immer schnell wieder — im Gegensatz zu den Versuchen der italienischen Forscher und insbesondere denen von Winkelmann. Vielleicht war unsere Natronlauge irgendwie verunreinigt oder der Schutz der Lötnähte — der hier aus Gummi bestand, das in benzolischer Lösung aufgestrichen war — bewirkte ihre Verunreinigung. Wir haben die Sache nicht weiter verfolgt, sondern immer in saurer Lösung gearbeitet.

Nach einigen Versuchen mit der parallelepipedischen Tasche haben wir nun mit rohrförmigen Kathoden einige größere Versuchsreihen ausgeführt, bei denen immer die Stromstärken 0,8, 0,4, 0,2, 0,4, 0,8 ... A gewechselt wurden und so auch bei allmählicher Veränderung der Elektrode Vergleiche möglich waren. Zunächst sei ein Versuch beschrieben, der in augenfälligster Weise den Zusammenhang zwischen Diffusion und Überspannung illustriert. Eine Zelle lieferte in einer an Essigsäure $^1/_2$ normalen Kaliumnitratlösung mit 0,8 A eine Diffusionsgeschwindigkeit, die nach 23 Stunden mit 0,515 cm^3 je Viertelstunde bei 0,579 V Kathodenspannung annähernd stationär geworden war. Nun wurde der Lösung etwas Platinchlorid hinzugefügt, das sich alsbald als Platinschwarz auf der Elektrode abschied. Augenblicklich hörte die Diffusion auf. Die Spannung sank auf 0,295, 0,294, 0,294 V — dieselbe welche ein mit der gleichen Stromdichte belasteter platinierter Platinzylinder zeigte, und die daher auf die Verarmung an Wasserstoffion zurückzuführen war — so hoch, wegen der schwach essigsauren Lösung, die wir benutzten, nachdem der gleiche Versuch in der Schwefelsäure zu promptester Auflösung der Elektrode geführt hatte.

Dieser Versuch zeigt, daß das Diffundieren des Wasserstoffes auf seine unter „Überspannung" erfolgende Abscheidung zurückzuführen ist. Für den Zusammenhang beider läßt sich leicht folgende Beziehung ableiten.

Der Wasserstoff diffundiert im Eisen unzweifelhaft als Atom — entsprechend seiner Löslichkeit, für die Proportionalität mit der Quadratwurzel aus dem Gasdruck für Palladium und Platin schon lange von Hoitsema[1]) für Eisen und andere Metalle von Sieverts[2]) nachgewiesen ist. Nun gibt es bekanntlich zwei Vorstellungen, welche die Überspannung verständlich machen. Die ältere insbesondere von Tafel[3]) vertretene nimmt an, daß der primär in Form von Atomen abgeschiedene Wasserstoff sich nicht praktisch momentan dem Gleichgewicht entsprechend zu Molekeln vereinigt, daß vielmehr eine gewisse Stauung der ersteren statthat. Die finden sich also in erhöhter Konzentration auf der Kathode, erteilen dieser das Potential und zeigen in unserem Falle die erhöhte Tendenz zu diffundieren. Die andere von Möller entwickelte Vorstellung[1]) läßt die Frage der Form des abgeschiedenen Wasserstoffes beiseite, läßt diesen aber in eine Schicht abgeschieden werden, die infolge der elektrostatischen Kräfte und der molekularen Anziehung unter sehr hohem Druck steht, der seinerseits dann wie erhöhter Druck an der Wasserstoffelektrode der Kathode das erhöhte Potential erteilt.

Beide Vorstellungen führen nun zur gleichen Beziehung zwischen Überspannung und Diffusion. Im ersten Falle haben wir für die Spannung der Elektrode gegen die Lösung:

$$\varepsilon = 0{,}057 \log \frac{K \cdot C_H}{C_{H^\cdot}}$$

oder, da $C_{H^\cdot}$ stets konstant ist,

$$\varepsilon = \text{Konst.} + 0{,}057 \log C_H.$$

Die Diffusion findet nun statt von der dem Elektrolyt zugekehrten Oberfläche des Metalls, zu der die im Inneren der Kathode an den Gasraum grenzt. Wenn in beiden Verteilungsgleichgewicht herrscht, was wir annehmen dürfen, so ist die Konzentration an der ersteren proportional jenem C_H, an der letzteren ganz außerordentlich viel kleiner, jener gegenüber praktisch null. Die Diffusionsgeschwindigkeit ist daher, wenn k die konstanten Größen, Querschnitt des Bleches, Dicke, Diffusionskonstante, Verteilungskoeffizient, vereinigt

$$D = k \cdot C_H$$

und das gibt mit obiger Gleichung kombiniert:

$$\log D = \frac{\varepsilon}{0{,}057} + a,$$

wo a eine Konstante ist.

Nach der neueren Theorie der Überspannung steht der Wasserstoff, im Gleichgewicht zwischen Molekeln und Atomen, unter erhöhtem Druck und in der Gleichung

$$\varepsilon = \frac{0{,}057}{2} \cdot \log \frac{K \cdot P_{H_2}}{C^2_{H^\cdot}}$$

hat P einen mehrere Zehnerpotenzen betragenden Wert, der zu dem beobachteten ε gehört. Da aber H_2 mit 2 H im Gleichgewicht steht, ist $C_H = K' \sqrt{P_{H_2}}$, also auch obige Gleichung liefert

$$\varepsilon = 0{,}057 \log \frac{K'' \cdot C_H}{C_{H^\cdot}} = \text{Konst.} + 0{,}057 \log C_H$$

und der Grund des großen C_H ist nur jetzt der, daß die Wasserstoffatome reichlich vorhanden sind als Teilnehmer an einem Gleichgewicht, in dem die Molekeln in Konzentrationen von mehreren Zehnerpotenzen Atmosphären auftreten.

[1]) Hoitsema, Ph.Ch. **17**, 1 (1895).
[2]) Sieverts, Ph.Ch. **77**, 591 (1911).
[3]) Tafel, Ph.Ch. **34**, 199 (1900); **50**, 641 (1905); siehe auch G. N. Lewis, Ph.Ch. **56**, 193 (1906).

[1]) Möller, Ph.Ch. **65**, 226 (1909) und Ann. d. Physik (4) **27**, 665 (1908).

Also auch diese Anschauung führt zur gleichen Beziehung

$$\log D = \frac{\varepsilon}{0{,}057} + a.$$

Diese Beziehung ist nun in unseren Beobachtungen der Form nach erfüllt, aber der Nenner unter ε ist nicht 0,057 sondern viel größer, und von Reihe zu Reihe wechselnd zwischen 0,111 bis 0,9.

Hierfür zunächst die Belege:

Eine längere Versuchsreihe mit der Tasche gab am 12. und am 15. Tage zwei in sich übereinstimmende Versuchsgruppen, am 13. und 14. war nicht gemessen worden und dazwischen hat sich die kleine Veränderung eingestellt, welche beide Gruppen zeigen. Von den Beobachtungen mag die eine Gruppe zur Illustration ausführlich wiedergegeben sein.

Tabelle 1.

Zeit 12. Tag	Strom Ampere	D CC/Viertelstunde	D Mittel	EMK Volt	EMK Mittel
$3^h 15$	0,8			0,442	
$3^h 30$	0,8	5,22		0,439	
$3^h 45$	0,8	4,48		0,437	
$3^h 47$	0,8		4,60	0,435	0,436
$4^h 02$	0,8	3,95		0,431	
$4^h 17$	0,8	4,76		0,431	
$4^h 17$	0,4				
$4^h 32$	0,4	2,38		0,392	
$4^h 47$	0,4	2,21		0,397	
$4^h 52$	0,4		2,22	0,397	0,395
$5^h 07$	0,4	2,14		0,395	
$5^h 22$	0,4	2,17		0,395	
$5^h 22$	0,2			0,360	
$5^h 37$	0,2	1,30		0,365	
$5^h 52$	0,2	1,42		0,365	
$5^h 55$	0,2			0,365	
$6^h 10$	0,2	1,34		0,365	
$6^h 25$	0,2	1,34		0,365	
$6^h 40$	0,2	1,24		0,365	0,366
$6^h 55$	0,2	1,31	1,31	0,365	
$7^h 10$	0,2	1,31		0,360	
$8^h 42$	0,2			0,369	
$8^h 57$	0,2	1,46		0,372	
$9^h 12$	0,2	1,22		0,371	
$9^h 27$	0,2	1,16		0,371	

Zusammengefaßt ergibt sich daraus

Tabelle 2.

Strom	ε	$\varepsilon_{korr.}$	$D_{beob.}$	$D_{ber.}$
0,8	0,436	0,409	4.60	4,71
0,4	0,395	0,372	2,22	2,19
0,2	0,366	0,347	1,31	1,30

$$\log D = 9\,\varepsilon - 3{,}008.$$

Die andere Versuchsgruppe lieferte

Tabelle 3.

Strom	ε	$\varepsilon_{korr.}$	$D_{beob.}$	$D_{ber.}$
0,2	0,383	0,374	1,22	1,29
0,4	0,411	0,387	2,14	1,64
0,8	0,451	0,424	3,03	3,25

$$\log D = 8\,\varepsilon - 2{,}880.$$

Eine Reihe mit einer rohrförmigen Kathode aus 0,5 mm Blech lief fünf Tage mit 0,8 A bis zur Erreichung eines stationären Zustandes und ergab danach bis zum Undichtwerden des Rohres am achten Tage folgende Beobachtungen:

Tabelle 4

Strom	ε	$\varepsilon_{korr.}$	$D_{beob.}$	$D_{ber.}$
0,8	0,404	0,377	0,152	0,121
0,4	0,378	0,355	0.085	0,085
0,2	0,371	0,352	0,080	0,081
0,4	0,410	0,387	0,109	0,142
0,8	0,428	0,401	0,164	0,170

$$\log D = 7\,\varepsilon - 3{,}556.$$

Besonders bemerkenswert ist hier, daß die zweite und dritte Messung, bei der trotz Änderung der Stromstärke durch irgendwelche zufällige Beeinflussung der Metalloberfläche die gleiche Spannung herrschte, auch die gleiche Diffusionsgeschwindigkeit lieferte, während andererseits die vierte unverkennbar herausfällt.

Die größte Serie von Beobachtungen gelang mit einer röhrenförmigen Elektrode von 0,1 mm Blech. Allerdings wurde bei dieser darauf verzichtet, einen stationären Zustand zu erreichen, die Diffusionsgeschwindigkeit nahm vielmehr auch vom dritten bis siebenten Tage vom Beginn eines einigermaßen gleichförmigen Zustandes bis zum Undichtwerden immer noch langsam zu. Dieser Zunahme wurde Rechnung getragen durch ein der Zeit proportionales additives Glied in der Gleichung für log D. So ergibt sich

Tabelle 5.

Zeit	Strom	ε	$\varepsilon_{korr.}$	$D_{beob.}$	$D_{ber.}$
50 h	0,8	0,530	0,503	1,28	1,44
54 h	0,4	0,390	0,367	0,96	1,04
55 h	0,2	0,307	0,288	0,85	0,87
56 h	0,4	0,387	0,364	1,10	1,05
72 h	0,8	0,535	0,508	1,63	1,63
74 h	0,4	0,388	0,365	1,14	1,15
75 h	0,2	0,298	0,279	0,98	0,94
76 h	0,4	0,378	0,355	1,22	1,14
78 h	0,8	0,533	0,506	1,74	1,67
99 h	0,4	0,357	0,334	1,19	1,22
108 h	0,2	0,274	0,255	1,06	1,05
121 h	0,4	0,341	0,318	1,22	1,30
127 h	0,8	0,459	0,422	1,83	1,74
144 h	0,2	0,269	0,250	1,36	1,24
170 h	0,8	0,470	0,443	2,10	2,29

$$\log D = 1{,}08\,\varepsilon - 0{,}500 + 0{,}023\,Z.$$

Die Veränderlichkeit mit der Zeit ließ sich auch so berücksichtigen, daß man graphisch die von den späteren D-Werten abzuziehenden Korrekturen ermittelte und die korrigierten D-Werte dann nach $\log D = b\varepsilon + a$ berechnet. Die Übereinstimmung ist ebenso gut wie im Obigen — das Verfahren ist ja auch im Grunde dasselbe — und sie ist ausgezeichnet, vielleicht abgesehen von den allerersten und allerletzten Werten, bei denen der Zustand gleichförmiger Änderung noch nicht erreicht oder

zugunsten lebhaft gesteigerter schon überschritten war.

Beim Vergleich der verschiedenen Versuchsreihen fällt nun auf, daß die Änderung der Spannung, die mit dem Wechsel der drei Stromstärken verbunden ist — und die damit die wechselnde Diffusionsgeschwindigkeit bedingt —, so sehr verschieden ist. In Tabelle 2 liegt zwischen 0,2 und 0,8 A ein Spannungsunterschied von 62 mV und die Diffusion steigt auf das $3^1/_2$ fache, bei Tabelle 5 schwankt die Spannung um 220 bis 250 mV und die dem Absolutwert nach trotz gleicher Blechstärke viel geringere Diffusionsgeschwindigkeit steigt dabei nur auf das $1^1/_2$ fache.

Man kann diese Schwankungen verstehen und in Zusammenhang bringen mit der Tatsache, daß der Faktor von ε nicht $^1/_{0,057}$ ist, sondern kleiner, wenn man annimmt, daß sich die Spannung zusammensetzt aus zwei Addenden, deren einer die Polarisation durch den in der einen oder anderen Form auf der Elektrode angehäuften Wasserstoff darstellt, und deren anderer auf einen Übergangswiderstand in einer schlecht leitenden Schicht irgendwelcher Art zurückzuführen ist. Der erste müßte dann mit der Diffusion durch die theoretisch gegebene Gleichung

$$\log D = \frac{\varepsilon_1}{0,057} + a$$

verbunden sein, der zweite mit der Stromstärke nach

$$\varepsilon_2 = m \cdot i.$$

Die Werte der Tabelle 2 geben mit $m = 0,05$ und $a = -5,811$, also nach

$$\log D = \frac{\varepsilon - 0,05\, i}{0,057} - 5,811$$

folgende mit der Beobachtung glänzend übereinstimmende Werte:

Tabelle 6.

Strom	0,8	0,4	0,2
$D_{beob.}$	4,60	2,22	1,31
$D_{ber.}$	4,58	2,31	1,26

Aber bei allen anderen ist eine solche Berechnung nicht möglich — verständlich, wenn man bedenkt, daß die Versuchsfehler der schon an sich nur mäßig genauen Messungen der Spannung durch die Subtraktion und die starke Multiplikation des Restes eine ungeheuere Vergrößerung erfahren.

Es erscheint also durchaus plausibel, sowohl die Schwankungen der Diffusionsgeschwindigkeit von Zelle zu Zelle wie den wechselnden Einfluß der Spannungsänderungen auf solchen zusätzlichen Übergangswiderstand zurückzuführen, aber für zahlenmäßige Prüfung des Gedankens sind die Versuche nicht genau genug.

Dagegen läßt sich noch eine andere Beziehung finden, welche die Diffusionsgeschwindigkeit mit der Stromstärke verknüpft. Sie ergibt sich nur aus der älteren Theorie der Überspannung, die eine Stauung des atomaren Wasserstoffs infolge geringer Reaktionsgeschwindigkeit annimmt.

Die Geschwindigkeit der Bildung der Wasserstoffatome ist der Stromstärke proportional; die, mit der sie verschwinden ($2\,H = H_2$), dem Quadrat ihrer Konzentration; im stationären Zustand sind beide Größen einander gleich, also

$$+\frac{dH}{dt} = k' J = -\frac{dH}{dt} = k'' C_H^2.$$

Zu der letzteren Größe kommt allerdings noch die Geschwindigkeit der Wegdiffusion; aber der auf sie fallende Anteil ist im Verhältnis zu dem als H_2 entweichenden klein, und so kann sie neben $k'' C_H^2$ vernachlässigt werden. Dem C_H aber ist die Diffusionsgeschwindigkeit proportional.

$$D = k C_H$$

und da nach obigen $C_H^2 = k' J$ ist, so folgt

$$D = m \sqrt{J}$$[1]).

Diese Beziehung findet sich nun weder bei Winkelmann noch bei Bellati und Lussana erfüllt; aber wenigstens bei Winkelmann kann man aus seiner Versuchsanordnung ableiten, daß sie zur Prüfung einer solchen Beziehung ganz ungeeignet ist; am Boden des Elektrolyseurs befindet sich neben seiner röhrenförmigen Kathode auf einer Seite eine kleine Anode, und das in einer Lösung (1% NaOH), die für die verwandten Stromstärken im Elektrolyten einen Spannungsabfall zeigt, der zwischen 1,20 und 3,89 V schwankt, bei einer Polarisationsspannung an den Elektroden von gegen 3 V; da ist eine auch nur einigermaßen gleichförmige Verteilung der Stromlinien über die Kathode ausgeschlossen, die Stromdichte ist gänzlich undefiniert und kann keine einfachen Beziehungen zu irgendeiner anderen Größe ergeben.

Unsere Versuche liefern folgendes:

Tabelle 7.
Versuche der Tabellen 2 und 3.

Strom	0,8	0,4	0,2	0,2	0,4	0,8
$D_{beob.}$	4,60	2,22	1,31	1,22	2,14	3,03
$D_{ber.}$	2,83	2,00	1,42	1,42	2,00	2,83

$\log D = {}^1/_2 \log J + 0,500.$

Tabelle 8.
Versuche der Tabelle 4.

Strom	0,8	0,4	0,2	0,4	0,8
$D_{beob.}$	1,522	0,085	0,080	0,109	0,164
$D_{ber.}$	0,157	0,111	0,078	0,111	0,157

$\log D = {}^1/_2 \log J - 0,757.$

---

[1]) Die Kombination der Gleichung $D = m\sqrt{J}$ und $\log D = b\varepsilon + a$ liefert natürlich eine Beziehung zwischen J und ε: $\varepsilon = \text{konst.} + \frac{1}{2b} \cdot \log J$. Diese Gleichung hat schon Tafel aus der Theorie der Stauung der Wasserstoffatome abgeleitet und den Faktor 1/2 b größer als 0,057 gefunden [Ph.Ch. **50**, 641 (1905)]. Auch G. N. Lewis hat das gleiche beobachtet [Ph.Ch. **56**, 193 (1906)].

Tabelle 9.
Versuche der Tabelle 5.

Strom	$D_{beob.}$	$D_{ber.}$	Strom	$D_{beob.}$	$D_{ber.}$
0,8	1,28	1,45	0,8	1,74	1,63
0,4	0,96	1,04	0,4	1,19	1,31
0,2	0,85	0,74	0,2	1,06	0,97
0,4	1,10	1,05	0,4	1,22	1,47
0,8	1,63	1,61	0,8	1,83	2,14
0,4	1,14	1,18	0,2	1,36	1,17
0,2	0,98	0,82	0,8	2,10	2,68
0,4	1,22	1,16			

$$\log D = {}^1/_2 \log J + 0{,}093 + 0{,}023\, Z.$$

Die Übereinstimmung ist nirgends glänzend, es fällt immer hie und da ein Wert ganz heraus; aber im ganzen stimmt die Beziehung — mit einer empirischen Konstante — doch recht befriedigend, insbesondere wechseln die Gruppen, in welchen D schneller steigt als $\sqrt{J}$ (Tabelle 7) mit solchen, wo das Gegenteil der Fall ist (die meisten der Tabelle 9) und solchen, wo die Beziehung sehr genau gilt (Tabelle 8 und einigen der Tabelle 9).

Diese Proportionalität der Diffusionsgeschwindigkeit mit der Quadratwurzel der Stromstärke läßt sich nun, soviel ich sehe, nicht aus der Möllerschen Theorie der Überspannung ableiten; sie braucht die Annahme der Wasserstoffatome, die, primär abgeschieden, sich nicht praktisch momentan bis zum Gleichgewicht vereinigen. Darin liegt aber meiner Ansicht nach gar kein Widerspruch gegen jene und vor allem nicht gegen die ausgezeichneten Versuche, mit denen ihr Autor sie gestützt hat — und zu denen neuerdings ähnliche von Mac Innes[1]) getreten sind. Diese Versuche beziehen sich auf den fast stromlosen Zustand der Bildung der ersten Bläschen; bei uns wie bei Tafel handelt es sich um recht ansehnliche Stromdichten, bei denen leicht zu dem ursprünglichen Phänomen der Entladung des Wasserstoffs in die unter starkem Druck stehende Grenzschicht hinein noch die Erscheinung der Anstauung der Wasserstoffatome treten kann.

Mit unseren Beobachtungen und mit der geschilderten Auffassung im Einklang stehen die Beobachtungen von Bellati und Lussana, von Winkelmann und von Charpy und Bonnerot, daß der im Inneren der Kathode herrschende Druck keinen Einfluß auf die Diffusionsgeschwindigkeit hat, ebenso wie die von Winkelmann, daß auch der äußere Druck einflußlos ist. Nicht verständlich scheint die Tatsache, die Mac Innes als Beobachtung von Goodwin und Wilson mitteilt, daß die Überspannung mit fallendem Druck stark ansteigt — und die weitere von Mac Innes gefundene, daß dementsprechend die Stromausbeute bei kathodischer Reduktion, wie auch bei Reduktion durch sich auflösende Metalle mit fallendem Druck sich erhöht.

[1]) Mac Innes, Am.Soc. **41**, 194 (1919); Mac Innes und Contieri, ebenda **41**, 2013 (1919).

Von Interesse ist nun noch die absolute Geschwindigkeit der Diffusion des Wasserstoffes durch Eisen. Sie erscheint auf den ersten Blick sehr groß und sie ist es wohl auch, trotzdem die treibende Kraft zweifellos auch sehr stark ist. Für diese kann man folgende Betrachtungen anstellen. Nach den Messungen von Sieverts[1]), die man mit leidlicher Sicherheit auf Zimmertemperatur extrapolieren kann, lösen bei Atmosphärendruck 100 g Eisen 0,006 mg Wasserstoff, und zwar als Atome. Das gibt eine Konzentration von rund 0,5 Molen H im Liter (1 Atom H auf 280 Atome Fe).

Die Konzentration auf der Kathodenseite sollte nun, der Überspannung von 0,409 V entsprechend, num $\log \frac{0{,}409}{0{,}057} = 10^7$ mal so groß sein; das wären $0{,}5 \times 10^7$ Mole H im Liter oder in $7880\,g = 141$ Atomen Eisen: auf ein Eisenatom käme mehr als 30000 Atome Wasserstoff. Das ist natürlich ein Unding, denn wenn auch die Wasserstoffbeladung das Eisen stark dehnt und brüchig macht, so bleibt sein Gerüst doch im wesentlichen erhalten, und auch als Kathode bleibt das Metall Eisen. Der Widerspruch wird auch dadurch nicht gelöst, daß man beachtet, daß die Gesetze der idealen Gase, welche zum Faktor 0,057 führten, bei solchen Konzentrationen nicht mehr erfüllt sein können, die ungeheuerliche Konzentration des Wasserstoffes mag etwas kleiner werden, aber sie bleibt unvorstellbar groß. So muß man wohl annehmen, daß nur in der Grenzfläche Eisen-Elektrolyt solche ungeheuren Konzentrationen auftreten können, wo sie unter dem Einfluß der elektrostatischen und der Molekularkräfte möglich sind, und daß durch diese letzteren das Verteilungsgleichgewicht gegenüber dem Eisen soweit beeinflußt wird, daß in dieses zwar wesentlich mehr Wasserstoff eintritt als aus gasförmigem von Atmosphärendruck, aber doch wieder sehr viel kleinere Mengen als die obige Rechnung ergab.

Eine untere Grenze für die Wasserstoffkonzentration im Eisen auf der Kathodenseite geben nun die Beobachtungen von Bellati und Lussana und die von Charpy und Bonnerot, daß die inneren Drucke bis 20 bzw. 26 at ansteigen konnten, ohne daß ein wesentliches Nachlassen der Diffusionsgeschwindigkeit erkennbar gewesen wäre. Diese Drucke bzw. die mit ihnen im Verteilungsgleichgewicht stehenden H-Konzentrationen müssen daher noch klein gewesen sein gegenüber der auf der anderen Seite.

Weiter führt ein von Charpy und Bonnerot mitgeteilter Versuch über den Wasserstoffgehalt des Eisens. Eine Büchse von 5 mm Wandstärke war als Kathode benutzt worden bis zu einem inneren Druck von 26 at. Dann wurde sie bei

[1]) Sieverts, Ph.Ch. **77**, 591 (1911).

900° im Vakuum ausgepumpt und gab dabei je g Metall 0,72 cm^3 Wasserstoff ab. Die nach Sieverts Messungen extrapolierte Löslichkeit bei Atmosphärendruck bedeutet $^{0,75}/_{1000}$ cm^3 Wasserstoff je Gramm. Die mittlere Konzentration muß daher hier 1000 mal so groß gewesen sein wie bei Atmosphärendruck, die auf der Kathodenseite also 2000 mal so groß, entsprechend 7 Atome H auf 1 Atom Fe. Die Brauchbarkeit dieser Bestimmung ergibt ein Versuch, wo ein Rohr bei 600° im Wasserstoff erhitzt nachher 0,07 cm^3 Gas beim Abpumpen lieferte. Sieverts sehr exakte Löslichkeitsmessungen würden 0,013 cm^3 entsprechen; die Übereinstimmung ist nicht eben glänzend, aber doch genügend, wo es sich bei den französischen Forschern doch nur um eine Orientierung handelte — und ihr „Gas" sehr wohl auch Methan und sonstige Fremdgase, in diesem Falle in erheblicherem Betrage, enthalten haben kann[1]).

Eine Konzentrationsdifferenz der Größenordnung von 2000 × 0,5 — 0,5 Molen im Liter treibt also den Wasserstoff. Nun diffundierten bei uns im günstigsten Falle (Tabelle 2,08 A) 4,6 CCH_2 in der Viertelstunde, das sind 500 CCH_2 = 0,04 Mole H im Tag, bei 100 cm^2 Querschnitt und 0,1 mm Weg. Das gibt für die Diffusionskonstante:

$$k = \frac{0{,}04\ \text{(Mole im Tag)} \times 0{,}01\ \text{(cm Weg)}}{100\ \text{(cm}^2\ \text{Querschnitt)} \times 1000\ \text{(Gefälle in Molen je Liter)}} = 4 \times 10^{-9}.$$

Die Zahl ist gewiß klein; aber verglichen mit der Langsamkeit, mit welcher feste Metalle ineinander diffundieren — bei Temperaturen weit unter dem Schmelzpunkt —, ist sie doch sehr groß.

Wir haben uns nun bei unseren Versuchen weiter für die Frage interessiert, was aus dem ins Innere der Kathode austretenden Wasserstoffatomen wird. Bellati und Lussana hatten beobachtet, daß vorhandener Sauerstoff langsam unter Wasserbildung verbraucht wird. Andererseits fand Langmuir[2]), daß die Glaswände der Wolframlampe, an deren Draht er Wasserstoff thermisch dissoziierte, Wasserstoffatome auffingen und für längere Zeit konservierten. Es schien danach nicht vollständig ausgeschlossen, daß der Wasserstoff teilweise in Form von Atomen nach dem Verlassen des Eisens erhalten bleibt.

Um das zu prüfen, haben wir eine röhrenförmige Kathode durch ein kapillares Austrittsrohr mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden und so nah als möglich hinter dem Eisenrohr eine Zweigleitung angesetzt, durch welche, durch eine sehr enge Kapillare hindurch, Bromdampf aus einem kleinen Kolben angesaugt wurde. Enthielt der diffundierte Wasserstoff noch Atome, so kamen diese, unter dem herrschenden geringen Druck sehr bald nach dem Durchtritt mit Bromdampf in Berührung. Aus der Theorie, die Christiansen[1]) Herzfeld[2]) und Polanyi[3]) den Beobachtungen von Lind und mir[4]) über die Geschwindigkeit der Bromwasserstoffbildung gegeben haben, wissen wir, daß die Reaktion $H + Br_2 = HBr + Br$ bei jedem Zusammenstoß erfolgt, also ein sicheres Reagens auf Wasserstoffatome darstellt. Das abgesaugte Gasgemisch aber gab, in Jodkaliumlösung aufgenommen, keine Spur von Säure; es hatte also keine freien Atome mehr enthalten; die bei der bescheidenen Verdünnung natürlich nach recht häufigen Zusammenstößen von H + H hatten zu vollständigem Umsatz geführt.

Nun haben kürzlich Wendt und Landauer[5]) gezeigt, daß Wasserstoff durch α-Strahlen und Elektronenstoß akliviert werden kann zu einem Stoff, der wahrscheinlich H_3 ist, der eine bescheidene Lebensdauer besitzt und mit Schwefel, Phosphor, Arsen — auch mit Quecksilber — zu Hydriden zusammentritt. Daß er sich bei unseren Versuchen gebildet hätte, ist unwahrscheinlich, er müßte sonst bei der Mischung mit Brom sicherlich Bromwasserstoff geliefert haben. Auch mit Schwefel, den wir in eine Kathode ohne Eisenkern einstampften, haben wir keine Reaktion erhalten können, während das H_3 hier unbedingt hätte Schwefelwasserstoff liefern müssen.

Wir haben dann noch versucht, unseren diffundierenden Wasserstoff mit Stickstoff zu vereinigen, wir haben einige Beobachtungen über die Vereinigung mit Sauerstoff gemacht und schließlich einige über sein Verhalten zu Chlorknallgas.

Stickstoffbindung zu Ammoniak haben wir nach vieler Mühe in bescheidenen Spuren erhalten, indem Wasserstoff mit 7 A (auf 1 dm^2) in siedender verdünnter Schwefelsäure entwickelt wurde und dabei der diffundierende Anteil mit einem langsamen Stickstoffstrom in Neßlers Reagens einen eben mit Sicherheit erkennbaren Niederschlag erzeugte.

Da irgendwelcher aktiver Wasserstoff ins Innere des Kathodenrohres nicht heraustritt — sonst hätte er im vorerwähnten Versuch Schwefelwasserstoff liefern müssen —, so ist die Ammoniakbildung wohl zurückzuführen auf die geringen Stickstoffmengen, die auf dem Eisen adsorbiert waren, oder gar auf solche, die in Form von Nitrid sich spurenhaft wohl in jedem technischen Eisen vorfinden.

[1]) Die Verfasser sind der Ansicht, daß das Eisen danach, selbst das mit den 0,72 CCH_2 je g Metall, so gut wie kein Gas enthielte, jedenfalls nicht mehr als unvorbehandeltes, das ihnen analog 0,85 cm lieferte, und daß diesen Gehalt durch natürliche Sättigung mit H_2 infolge der Berührung mit dem Wasserdampf der Atmosphäre erhalten habe. (!)

[2]) Langmuir, JAmChSoc. **34**, 1310 (1912).

[1]) Christiansen, Kgl.Dans.kMat.-phys. **1**, Nr. 14 (1919).

[2]) Herzfeld, Ann.d.Physik. **59**, 635 (1919), Z.El.Ch. **25**, 301 (1919).

[3]) Polanyi, Z.El.Ch. **26**, 49 (1920).

[4]) Bodenstein und Lind, Ph.Ch. **57**, 168 (1906).

[5]) Wendt und Landauer, Am.Soc. **42**, 930 (1921)

Sehr eigenartige Ergebnisse lieferten Versuche, die Wasserbildung im Sauerstoffstrom näher zu studieren. Die wurden so ausgeführt, daß eine der üblichen röhrenförmigen Zellen — jetzt aus nahtlos gezogenem Rohr von 0,5 mm Wandstärke, 25 mm ⌀ und 200 mm Länge — von einem Strom Sauerstoff oder Luft durchflossen wurde, während bei wechselnder Temperatur — mit deren Anstieg nach den Beobachtungen der älteren Autoren und nach eigenen die Diffusionsgeschwindigkeit stark zunimmt — mit stets 7 A elektrolysiert wurde. Das austretende Gas passierte zunächst zwei kleine Chlorcalciumrohre, an die es das in der Zelle gebildete Wasser abgab, dann ein sanft glühendes Rohr mit Platin, in dem der Rest des Wasserstoffes verbrannt wurde, und dann wieder zwei kleine Chlorcalciumrohre. Wägung der Rohre auf einer kleinen Präzisionswage hoher Empfindlichkeit lieferte die in der Zelle verbrannte und die unverbrannt gebliebene Menge Wasserstoff. Wenn gelegentlich der Luftstrom zur Verbrennung des ganzen Wasserstoffes nicht genügend stark genommen wurde, wurde natürlich vor dem Rohre mit dem Platin ein zusätzlicher Sauerstoffstrom eingeführt.

Die Zellen hielten bei diesen Versuchen bis zu ihrer Zerstörung nicht lange; es wurden daher die einzelnen nach Stunden zählenden Versuchsperioden ohne Unterbrechung an einander angeschlossen, sechs Zellen lieferten so sechs Versuchsreihen mit je drei bis fünf Messungen.

Die erste ergab mit einem Sauerstoffstrom von 250 bis 300 cm³ je Stunde folgendes.

Tabelle 10.

Versuch . . .	1	2	3
Temperatur	38°	38°	38°
Dauer	5h	5h	4h
mg H_2O innen	4,0	4,9	2,9
mg H_2O außen	34,5	32,2	23,4
Summe	38,5	37,1	11,1
% innen	10,4	13,2	11,1

Die hierbei stündlich gebildeten rund 7 mg Wasser sind gleich etwa 10 CC H_2 — der Sauerstoff ist also immer stark überschüssig. Vom Gesamtwasserstoff wurden dabei im Mittel 11,5% in der Zelle verbrannt.

Ein Ersatz des Sauerstoffstroms durch einen gleich starken von Luft lieferte in der zweiten Versuchsreihe in vier Versuchen ganz ähnliche Zahlen; in der Zelle wurden 13,7, 11,7, 12,0, 11,7 im Mittel 12,1% des Wasserstoffes verbrannt.

Nun wurden mit einer dritten Kathode, wieder im Sauerstoff, bei niedrigeren Temperaturen Messungen ausgeführt (s. Tabelle 11):

Bei 20° war in der Zelle gar kein Wasser mehr gebildet, bei 30° war der Prozentsatz von 38° schon wieder erreicht.

Tabelle 11.

Versuch . . .	1	2	3	4
Temperatur	20°	20°	20°	30°
Dauer	5¼h	4½h	3h	5½h
mg H_2O innen	0,0	0,0	0,0	1,8
mg H_2O außen	14,9	10,2	7,4	14,1
Summe	14,9	10,2	7,4	15,9
% innen	0,0	0,0	0,0	11,3

Dies überraschende Ergebnis wurde in einer vierten Reihe bestätigt: bei 40° wurden 9,8%, bei 20° gar nichts, bei 70° 15,8% des Gesamtwasserstoffes innerhalb der Kathode verbrannt. Bei einer fünften Reihe waren die Werte für 70° 13,6 und 15,8%, für 40° 9,9%.

Es wurde nun noch eine Versuchsreihe mit wechselnder Strömungsgeschwindigkeit von Luft und Sauerstoff ausgeführt — immer bei 38° —, die wieder ausführlich wiedergegeben sein möge:

Tabelle 12.

Versuch	1	2	3	4	5
Strömendes Gas	Luft	Luft	Luft	Luft	O_2
cm³/Stunde	300	12·5	300	25	300
Dauer	6h	5h	5h	5h	5h
mg H_2O innen	3,2	0,7	2,4	1,2	2,8
mg H_2O außen	32,2	20,6	26,3	26,1	31,3
Summe	35,4	21,3	28,7	27,3	34,1
% innen	9,1	3,3	8,4	4,4	8,2

Die 12,5 cm³ Luft = 2,5 CCO_2 des Versuchs 2 würden für die 5,7 CCH_2, die den 4,26 mg stündlich insgesamt gebildeten Wasser entsprechen, eben nicht mehr vollständig zur Verbrennung ausgereicht haben, die 25 cm Luft des Versuchs 4 bilden schon wieder einen Überschuß. Trotzdem bleibt in beiden Fällen der in der Zelle verbrannte Anteil des Wasserstoffs sehr erheblich zurück gegen den, der, übrigens hier geringer als in der ersten Reihe, bei stark überschüssiger Luft oder Sauerstoff verbrannt wird.

Diese Beobachtungen im einzelnen zu verstehen, ist sehr schwierig. Sicher ist ja, daß die Reaktion der Bildung des molekularen Wasserstoffs mit der des Wassers konkurriert, und daß die letztere um so reichlicher eintreten wird, je mehr Sauerstoff zur Verfügung steht. Aber ist schon die Gleichwertigkeit von Luft und Sauerstoff bei der großen Strömungsgeschwindigkeit überraschend, so ist es noch mehr der eigenartige Einfluß der Temperatur. Ich will nicht versuchen das Ganze zu deuten, es wäre dazu wohl ein viel eingehenderes Studium des Vorganges nötig.

Eine letzte Gruppe von Versuchen ging von folgender Erwägung aus. Den außerordentlich großen Umsatz, welche die Absorption bescheidener Lichtmengen im Chlorknallgas ausübt, hat bekanntlich Nernst[1]) dadurch verständlich gemacht, daß

[1]) Nernst, Z.El.Ch. **24**, 335 (1918).

er als ursprünglichen Vorgang eine Spaltung der Chlormolekel in Atome annimmt:

$$Cl_2 + h\nu = 2\,Cl$$

und dann als Folgereaktion:

$$Cl + H_2 = HCl + H, \quad H + Cl_2 = HCl + Cl$$

und so fort bis einmal ein H- oder ein Cl-Atom irgendeiner Reaktion (mit Sauerstoff z. B.) anheimfällt, die es endgültig beseitigt.

Diese Angelegenheit hat an sich gewiß mit unserem Thema nichts zu tun. Aber mir schien hier die Gelegenheit eines experimentum crucis vorzuliegen. Konnten wir aus unserer Kathode einige wenige Wasserstoffatome in Chlorknallgas werfen, so müssen diese ungeheuren Umsatz zur Folge haben, und Nernsts Deutung wäre glänzend bestätigt. So hatte ich schon bald nach der Aufnahme dieser Untersuchung den Plan zu einem solchen Versuch gefaßt. Nach dem negativen Ergebnis des Versuches der Bildung von Schwefelwasserstoff war er allerdings nicht mehr sehr aussichtsvoll, denn der zeigte, daß über meßbare Strecken kein Wasserstoffatom aus der Metallwand herauskommt; aber die letzten Beobachtungen machten diesen Schluß doch wieder unsicher — und so haben wir den Versuch mit Chlorknallgas ausgeführt.

Eiserne Gefäße erwiesen sich als nicht geeignet: Chlor greift sie zwar kaum an, aber sobald die Diffussion des Wasserstoffes einsetzte, wurden sie schnell zerstört.

Wir haben daher mit einer Kathode von Platin gearbeitet, einem Rohr von 24 mm Durchmesser, 0,1 mm Wandstärke und 70 mm Länge, auf das an den Enden Gaskappen aufgeschmolzen waren. Es ließ den Wasserstoff ganz wesentlich langsamer diffundieren als unser Eisenrohr, doch ergab eine ganze Reihe von Versuchen, analog den letztbeschriebenen mit strömendem Sauerstoff, daß bei bei einer Belastung mit 20 A bei 40^0 0,25 CC H_2 stündlich hindurchtraten.

Dies Rohr wurde nun folgendermaßen verwandt: ein Strom von Chlorknallgas (Chlor aus besonders reinem flüssigen, das die Badische Anilin- und Sodafabrik freundlichst zur Verfügung gestellt hatte, Wasserstoff elektrolytisch mit allen Kautelen bereitet) durchströmte zunächst das Platinrohr, dann eine Pipette von etwa 25 cm^3, die aus 30 cm Entfernung mit einer sechzehnkerzigen Glühlampe belichtet werden konnte, dann einen Dreiweghahn, der das Gas entweder zum Absorber oder in eine Vorlage mit Jodkaliumlösung führte. Vier Wochen ging im Dunkeln der Gasstrom durch die Apparate, dann ließen wir ihn in die Vorlage treten und fanden, daß ohne kathodische Polarisation des Platins in einer halben Stunde auf 8,065 Millimole Cl_2 0,045 Millimole HCl gebildet waren, offenbar durch geringe Katalyse am Platin, das auch jetzt schon auf 40^0 gehalten war.

Danach wurde der Gasstrom in der Pipette belichtet; eine Umsetzung von $16^0/_0$ bewies, daß das Gas stark reaktiv, weitgehend von Sauerstoff frei war. Dann wurde wieder im Dunklen einige Stunden ausgewaschen, dann einige Stunden elektrolysiert, bei 40^0 und 20 A, und nun wieder eine Analyse des Gases ausgeführt: halbstündiges Durchspülen der Jodkaliumlösung liefert an diese 11,96 Millimole Cl_2 und 0,17 Millimole HCl, in einem anderen Versuch 12,24 Millimole Cl_2 und 0,125 Millimole HCl. Diese Umsätze sind zwar ein wenig größer als die ohne Elektrolyse aber doch sehr klein. Sie hätten außerordentlich viel größer sein müssen, wenn von der halbstündlich eindiffundierenden 0,125 cm^3 Wasserstoff $= 6 \times 10^{19}$ Atomen H auch nur ein bescheidener Anteil die Bildung von einer Million Molekeln Chlorwasserstoff veranlaßt hätte, wie das nach Nernsts Deutung bei der photochemischen Reaktion der Fall ist.

Damit ist dieser Versuch freilich kein Beweis gegen diese Deutung. Wäre er positiv ausgefallen, so wäre er beweisend. So ist es auch in Rücksicht auf die übrigen Beobachtungen der Reaktion des diffundierten Wasserstoffes immer noch möglich, daß die Wasserstoffatome gar nicht als solche das Metall verlassen können und deswegen im Chlorknallgas nicht die große Reaktionsfolge anzuregen vermögen.

Zusammenfassung.

Die älteren Untersuchungen, insbesondere von Bellati und Lussana und von Winkelmann, über die Diffusion kathodisch entwickelten Wasserstoffs durch Eisen wurden wieder aufgenommen und ein Zusammenhang gesucht zwischen der kathodischen Überspannung und der Geschwindigkeit der Diffusion. Sowohl die Theorie der Überspannung (Tafel), die den Grund derselben in einer Anstauung von H infolge langsamer Gleichgewichtseinstellung der Reaktion $H + H = H_2$ sieht, wie die von Möller, die den Wasserstoff unter hohem Druck — infolge elektrostatischer und molekularer Kräfte — in der Grenzschicht Elektrode-Elektrolyt entstehen läßt, führen zu der Beziehung $\log D = \frac{\varepsilon}{0{,}057} + a$, wo die D Diffusionsgeschwindigkeit, ε die Überspannung, a eine Konstante ist. Gefunden wurde $\log D = \frac{\varepsilon}{m} + a$, wo $m = 0{,}1$ bis 0,9 war, verschieden von Zelle zu Zelle, die sich auch nach der absoluten Größe der Diffusionsgeschwindigkeit individuell verhielten. Die Abweichung läßt sich vielleicht auf eine einen Übergangswiderstand bedingende Schicht zurückführen. Nur aus der erstgenannten Theorie folgt eine Beziehung zwischen Diffusionsgeschwindigkeit und Stromstärke $D = n \cdot \sqrt{J}$, die sich ebenfalls recht gut bestätigt fand.

Der Wasserstoff diffundiert durch das Eisen in Form von Atomen. Es wurde versucht, ob



solche aus dem Inneren der Kathode durch Abpumpen sich entfernen und durch alsbaldige Zumischung von Bromdampf nachweisen ließen: mit ganz negativem Erfolg. Auch auf in die Kathodenzelle eingeführten Schwefel reagierte der Wasserstoff nicht; Stickstoff ließ sich in Spuren in Ammoniak verwandeln, Sauerstoff in erheblichen Mengen in Wasser, und zwar mit sehr eigenartiger Abhängigkeit von Sauerstoffkonzentration und Temperatur. Ein Versuch in einem Platinrohr, das als Kathode fungierte, Chlorknallgas durch die eintretende Wasserstoffatome zu lebhaftem Umsatz zu bringen, führte zu einem Mißerfolg. All diese Reaktionen machen es wahrscheinlich, daß die Wasserstoffatome gar nicht das Metall verlassen, sondern sich beim Austritt vollkommen zu Molekeln vereinigen.

Hannover, Elektrochemisches Institut der Technischen Hochschule.

(Fortsetzung des Berichtes folgt.)

REGELMÄSSIGKEITEN BEI VERDAMPFUNGSGESCHWINDIGKEITEN.

Von *W. Herz.*

Siedepunktsregelmäßigkeiten in homologen Reihen organischer Verbindungen sind seit langem bekannt und zwar mit dem Resultat, daß die Siedepunkte T_s mit wachsendem Molekelgewicht M steigen. Durch neuere Untersuchungen[1]) hat nun die Kenntnis der Quotienten $\sqrt{M:T_s}$ — wenigstens theoretisch[2]) — eine besondere Bedeutung gewonnen, indem gezeigt werden konnte, daß die Verdampfungsgeschwindigkeit G durch die Formel

$$G = \frac{1}{\sqrt{2\pi R}}\, p \sqrt{\frac{M}{T}}$$

dargestellt werden kann. Beim normalen Siedepunkte T_s (in absoluter Zählung) hat p für alle Stoffe den gleichen Wert, so daß man sagen kann, daß sich die Verdampfungsgeschwindigkeiten beim Siedepunkte verhalten wie die Quotienten $\sqrt{M:T_s}$. Ich habe diese Wurzeln bei einer großen Zahl organischer Verbindungen durchgerechnet und finde folgende Regelmäßigkeiten, wobei ich, um Platz zu sparen, als Beleg stets nur eine kleine Anzahl von Fällen anführe.

1. In homologen Reihen organischer Verbindungen steigen die Werte von $\sqrt{M:T_s}$ und demnach auch die Verdampfungsgeschwindigkeiten beim Siedepunkte mit größerem Molekelgewicht.

	T_s	M	$\sqrt{M:T_s}$
Methan	109	16,04	0,384
Äthan	190	30,06	0,398
Propan	228	44,08	0,440
Butan	273,5	58,10	0,461
Pentan	309,5	72,12	0,483
Pentadekan	543,5	212,33	0,625
Hexadekan	560,5	226,35	0,635
Heptadekan	575	240,37	0,646
Methylalkohol	337,7	32,04	0,308
Äthylalkohol	351,4	46,06	0,362
Propylalkohol	369,3	60,08	0,403
Nonylalkohol	486,5	144,20	0,544
Methylamin	267	31,05	0,341
Dimethylamin	280,5	45,08	0,401
Trimethylamin	270	59,10	0,468
Benzol	353,5	78,08	0,470
Toluol	382,4	92,10	0,491
p-Xylol	409,2	106,12	0,509
Mesitylen	435,8	120,14	0,525

2. Durch Eintritt einer doppelten Bindung werden die Quotienten $\sqrt{M:T_s}$ (d. h. die Siedepunktsverdampfungsgeschwindigkeiten) fast immer erniedrigt (nur in einigen wenigen Fällen bei den Oleffinen gegenüber den Paraffinen ist das nicht ganz deutlich); bei Eintritt einer dreifachen Bindung fallen die Werte noch weiter.

	T_s	M	$\sqrt{M:T_s}$
Propan	228	44,08	0,440
Propen	224,8	42,06	0,433
Propin	249,5	40,05	0,401
Äthylbenzol	408,5	106,12	0,510
Styrol	417	104,10	0,500
Phenylacetylen	415	102,09	0,496
Aldehyde C_4H_8O	348	72,08	0,455
C_4H_6O	374,5	70,07	0,432
C_4H_4O	438	68,05	0,394
Valeriansäure	458,4	102,10	0,472
Pentensäure	461	100,09	0,466
Pentinsäure	476,5	98,07	0,454

3. Durch Eintritt eines Chloratoms an Stelle von Wasserstoff wird die Verdampfungsgeschwindigkeit beim Siedepunkt erhöht; noch mehr beträgt die Steigerung beim Eintritt eines Brom- oder gar Jodatoms. Der Eintritt mehrerer Halogenatome an Stelle von Wasserstoffatomen vergrößert die Siedepunktsverdampfungsgeschwindigkeiten noch weiter.

	T_s	M	$\sqrt{M:T_s}$
Methan	109	16,04	0,384
Chlormethan	249	50,49	0,450
Dichlormethan	314,6	84,94	0,520
Chloroform	335	119,39	0,597
Tetrachlorkohlenstoff	349,74	153,84	0,663

[1]) Knudsen, W. [4] **47**, 697 (1915); **50**, 472 (1916).
[2]) Vgl. dazu besonders Volmer und Estermann, Ph.Ch. **99**, 383 (1921).

Brommethan	277,5	94,95	0,585
Jodmethan	315,3	141,95	0,671
Dimethyläther	249,35	46,06	0,430
Monochlor-dimethyläther	332,5	80,52	0,492
Essigsäure	391,1	60,04	0,392
Chloressigsäure	462	94,49	0,452
Bromessigsäure	469	138,95	0,544
Dibrom-essigsäure	506	217,87	0,656

4. Äther haben größere Verdampfungsgeschwindigkeiten beim Siedepunkte als die Kohlenwasserstoffe mit gleicher Kohlenstoffanzahl.

	T_s	M	$\sqrt{M}:T_s$
Äthan	190	30,06	0,398
Dimethyläther	249,35	46,06	0,430
Pentan	309,5	72,12	0,483
Methylbutyläther	343,3	88,12	0,507

Zusammenfassung.

Bei organischen Verbindungen lassen sich zwischen den Quotienten aus Molekelgewicht und absolut gezählten Siedetemperaturen bzw. den ihnen entsprechenden Verdampfungsgeschwindigkeiten beim Siedepunkte und der chemischen Zusammensetzung Regelmäßigkeiten angeben.

Breslau, Universität, Physikalisch-Chemische Abteilung, den 29. September 1922.

ZUM SPEZIFISCHEN WIDERSTAND DES GRAPHITS.

Von *Willi Geiß.*

Vor kurzem hat Herr Ryschkewitsch in dieser Zeitschrift eine interessante Studie über „Elektrische Leitfähigkeit gepreßter Graphite" veröffentlicht[1]). In dieser Arbeit wird u. a. auch ein Wert für den „elektrischen spezifischen Widerstand des reinen Graphits" mitgeteilt, dem aber sowohl seiner Größe als der Art seiner Bestimmung nach nicht unwidersprochen bleiben kann.

Herr Ryschkewitsch hat den spezifischen Widerstand einer ganzen Reihe von Graphitpulvern verschiedener Herkunft und Beschaffenheit in Abhängigkeit vom Preßdruck untersucht mit dem Ergebnis, daß der elektrische Widerstand eine lineare Funktion des reziproken Preßdrucks ist.

$$\varrho = ax + b \quad \ldots\ldots \quad (1)$$

wo ϱ der spezifische Widerstand,

$x = \frac{1}{p}$ der reziproke Preßdruck,

a und b Materialkonstanten sind.

Trägt man also in einem Koordinatensystem den reziproken Druck als Abszisse, den zugehörigen Widerstand als Ordinate auf, so ergibt sich für jedes Graphitpulver eine Gerade. Nach Herrn Ryschkewitsch schneiden sich alle Geraden reiner Pulver in einem Punkte auf der Ordinatenachse. Die Eigentümlichkeit eines Pulvers wird demnach allein durch die Neigung der Geraden, d. h. durch die Konstante a charakterisiert, während b allen Pulvern gemeinsam ist, es ist dies der Widerstand für $x = 0$, d. h. unendlich hohen Druck. Die Konstante b wird als der „spezifische Widerstand des reinen Graphits" bezeichnet, sein Wert ist extrapoliert

$$\varrho = 0{,}0075 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}.$$

Die Bestimmung dieser Größe beruht auf der Annahme, daß zu dem spezifischen Widerstand für ein Pulver ein Zusatzwiderstand hinzukommt, der dem Preßdruck umgekehrt proportional ist; die Annahme wird scheinbar gerechtfertigt durch die Gültigkeit über den experimentell erforschten Druckbereich von 15 bis 250 at. Offenbar ist aber Herrn Ryschkewitsch eine Mitteilung von F. Streintz[1]) entgangen, in der über Messungen des Widerstandes von verschiedenen Pulvern bei sehr viel höheren Drucken berichtet wird. Für ein Graphitpulver der Firma E. de Haën in List vor Hannover findet Streintz bei schätzungsweise 10 bis 13000 at Druck

$$\varrho = 0{,}0014 \text{ Ohm} \cdot \text{cm},$$

also einen Wert, der bedeutend unter dem von Herrn Ryschkewitsch angegebenen Minimalwert liegt und zugleich den für feste Graphite angegebenen viel näher liegt.

Die von Herrn Ryschkewitsch aufgestellte Gleichung (1) ist also für höhere Drucke nicht mehr gültig, und damit wird auch die physikalische Bedeutung der Konstanten b hinfällig.

Übrigens haben G. Gehlhoff und F. Neumeier[2]) den spezifischen Widerstand von gegossenem (festem) und bei 5000 und 2500 at gepreßtem gepulvertem Antimon bestimmt, wo von der oben genannten Linearität nichts zu ersehen ist.

Eine Angabe über den wahren spezifischen Widerstand des festen reinen Graphits zu machen, dürfte nach unsern heutigen Kenntnissen noch nicht möglich sein. Es seien deshalb nur einige Zahlen genannt, die in der neueren Literatur zu finden sind.

Unter den natürlichen Graphiten hat Piesch[3])

[1]) Eugen Ryschkewitsch: Elektrische Leitfähigkeit gepreßter Graphite. Z.El.Ch. **28**, 289/98 (1922).

[1]) Franz Streintz, Ann. d. Physik, 4. Folge, **3**, 1/19 (1900); **9**, 854/85 (1902). Auch erwähnt in Land.-Börnst, 4. Aufl. (1912).

[2]) G. Gehlhoff und F. Neumeier, B.Ph. **15**, 1069/81 (1913).

[3]) B. Piesch, siehe Land.-Börnst, Tabellen. 4. Aufl., 1912.

den Widerstand des Ceylongraphits bestimmt und dafür weit auseinanderliegende Werte gefunden:

$$\varrho = 0{,}00026 - 0{,}00127 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}.$$

Artom[1]) gibt für Grönlandgraphit

$$\varrho = 0{,}0004 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}.$$

Unter den künstlichen Graphiten wird für Achesongraphit

$$\varrho = 0{,}0012 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$$

genannt[2]).

Ein (auf dem für Glühfaden üblichen Präparierwege hergestellter) Graphit hat nach meinen Messungen einen spezifischen Widerstand:

$$\varrho = 0{,}0004 - 0{,}0008 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}.$$

Für den „metallisierten" Kohlefaden der A.E.G. fand ich

$$\varrho = 0{,}00048 - 0{,}00051 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}.$$

Anscheinend ist dieser Faden noch sehr porös, sein scheinbares spezifisches Gewicht ist $s = 1{,}8$, während das wahre spezifische Gewicht des reinen festen Graphits zu

$$s = 2{,}25$$

angegeben wird[3]).

[1]) Al. Artom, siehe Land.-Börnst, Tabellen, 4. Aufl., 1912.
[2]) J. Zellner, Die künstlichen Kohlen. Verl. Springer, 1913, S. 251.
[3]) H. Le Chatelier, Vom Kohlenstoff. Verl. W. Knapp, Halle 1913, S. 33.

Der metallisierte Kohlefaden wird nach dem patentierten Verfahren von W. R. Whitney[1]) hergestellt. In der Patentschrift werden noch wesentlich kleinere Zahlen für den spezifischen Widerstand mitgeteilt:

$$\varrho = 0{,}00006 - 0{,}00016 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}.$$

Über das spezifische Gewicht sind leider keine zahlenmäßigen Angaben gemacht.

Jedenfalls können wir sagen, daß der spezifische elektrische Widerstand des festen reinen Graphits kleiner ist als

$$\varrho \angle 0{,}0001 \text{ Ohm}\cdot\text{cm},$$

oder: ein Faden von 1 m Länge und 1 mm² Querschnitt hat einen Widerstand kleiner als 1 Ohm.

Dieser Wert ist seiner Größenanordnung nach durchaus „metallisch"[2]). Erwähnt sei schließlich noch, daß der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes von den letztgenannten künstlichen Graphiten positiv ist, diese Graphite also auch hierin metallähnlich sind.

Eindhoven (Holland), Physikalisches Laboratorium der Philips-Glühlampenfabriken A.-G.

[1]) W. R. Whitney, U.S.P.O. Nr. 916, 905, march 30, 1909.
[2]) F. Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik, 11. Aufl., S. 718 gibt für Wismuth an $\varrho = 0{,}00012$ Ohm·cm.

BEMERKUNG ZUR VORSTEHENDEN NOTIZ.

Von *Eugen Ryschkewitsch.*

Mit Befriedigung ergreife ich die mir durch die vorstehende Notiz sich bietende Gelegenheit, die berührte Frage richtigzustellen.

Der errechnete Grenzwert (0,0075 Ohm/cm) für den spezifischen elektrischen Widerstand des reinen Graphits ist nur für den pulverförmigen Graphit gültig, dessen Einzelkristalle nicht durch einen zu hohen Druck zusammengeschweißt oder durch einen starken Druck und Bindemittel zu einem durch molekulare Kräfte zusammengehaltenen einheitlichen Körper vereinigt sind. Wenn also dieser Wert für den „unendlich hohen" Druck angegeben ist, so muß man sich hierbei vorstellen, daß dieser Druck nur die freien Zwischenräume zwischen den Einzelkristallen auf das verschwindende Maß bringt, die ursprüngliche Beschaffenheit der Graphitkristalle aber nicht ändert. Praktisch ist eine solche Forderung natürlich nicht erfüllbar, und deshalb muß man sich bei den Messungen auf einen nicht zu hohen Druckbereich beschränken. Schon die Überschreitung von ca. 500—600 at bringt eine sichtbare Änderung der Beschaffenheit von Graphitkristallen (Verschweißen) mit sich, so daß die unter so hohen und noch höheren Preßdrucken erhaltenen Widerstandswerte nicht mehr ohne weiteres mit den in meiner erwähnten Arbeit gefundenen verglichen werden dürfen. Noch mehr: Es zeigt sich, daß selbst die Richtung, in welcher — relativ zur Druckrichtung — die Leitfähigkeit des Graphits gemessen wird, von erheblichem Einfluß auf die Größe der letzteren ist.

Ich muß also auch meine eigene Äußerung (Seite 295 links) dahin richtigstellen, daß der Widerstandswert für einen einzelnen Graphitkristall nicht 0,0075 Ohm/cm beträgt. Dieser Wert ist bedeutend kleiner und beträgt nur wenige Zehntausendstel Ohm/cm.

Dem nur aus einer U. S. A.-Patentschrift entnommenen Wert von weniger als 0,0001 Ohm/cm kommt kaum eine reelle Bedeutung zu, auch die Schlußbemerkung der Notiz, daß einige künstlichen Graphite einen positiven Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes besitzen, kann sich kaum auf Tatsachen berufen.

Im hiesigen Laboratorium werden jetzt Messungen der elektrischen Leitfähigkeit von Graphitkörpern angestellt, deren Resultate evtl. später veröffentlicht werden sollen.

Phys.-chem. Labor. der Graphitwerk A.-G. Kropfmühl, den 23. Oktober 1922.

ZERSETZUNG UND BILDUNG VON CALCIUMCYANAMID.

Von *Victor Ehrlich.*

EINLEITUNG.

Die physikalisch-chemischen Bedingungen der Kalkstickstoffbildung wurden, nach den ersten, für die technische Entwicklung maßgebenden Untersuchungen[1]) später, in den Jahren 1906 bis 1911, von verschiedenen Seiten eingehend geprüft. Die Arbeiten umfaßten vornehmlich das Temperaturgebiet bis 1100° und beschäftigten sich mit der Art der Wirkung der als besonders vorteilhaft erkannten Zusatzmittel, Chlorcalcium und Flußspat[2]). Über die Art und Lage eines Gleichgewichtes

$$CaC_2 + N_2 \rightleftarrows CaCN_2 + C$$

gab Caro[3]) einen Anhaltspunkt mit der Bemerkung, daß für höchstgrädigen Kalkstickstoff bei etwa 1360° ein „Umkehrungspunkt" der von links nach rechts verlaufenden Reaktion liegt, wonach oberhalb dieser Temperatur wieder Zersetzung von gebildetem Calciumcyanamid eintritt. Mit der Lage des Gleichgewichtes befaßten sich dann eingehender zwei Arbeiten, jene von Thompson und Lombard[4]) und von Le Blanc und Eschmann[5]). Die Ergebnisse dieser beiden Arbeiten zeigen einen prinzipiellen Widerspruch. Nach den Angaben von Thompson und Lombard liegt eine eindeutig bestimmte Abhängigkeit des Stickstoff-Zersetzungsdruckes von der Temperatur vor; das System wäre einfach variant. Da das System drei Komponenten besitzt, müßte es dann nach der Phasenregel vier Phasen aufweisen. Demgegenüber lieferten aber die Untersuchungen von Le Blanc und Eschmann den Beweis dafür, daß der Stickstoff-Zersetzungsdruck nicht bloß mit der Temperatur, sondern bei gegebener Temperatur mindestens auch mit der Konzentration an gebundenem Stickstoff in der Masse veränderlich ist; das System ist somit mindestens zweifach variant, die Zahl der Phasen muß geringer sein, was z. B. durch eine Carbid-Cyanamid-Schmelze erklärt werden kann.

Wären die aus den Versuchen von Thompson und Lombard zu ziehenden Schlußfolgerungen richtig, dann wäre es möglich, die Wärmetönung der Kalkstickstoffbildung gemäß obigem Reaktionsschema in einfacher Weise auf Grund des Nernstschen Wärmetheorems annähernd zu berechnen. — Dies hat P. Dolch[1]) versucht, kommt aber begreiflicherweise zu großen Unstimmigkeiten. Der vorsichtig und mit allem Vorbehalt durchgeführten Schätzung haftet nach dem Obigen ein prinzipieller Fehler an; gleichwohl dürfte der angegebene Wert von 58 700 cal, wie unten gezeigt wird, von dem richtigen Wert nicht sehr stark abweichen[2]).

Die vorliegenden Untersuchungen greifen diese Fragen nochmals auf und schließen sich in apparativer Hinsicht an die sehr zweckmäßige Versuchseinrichtung an, die Le Blanc und Eschmann für ihre oben erwähnten Versuche verwendeten. Es sei vorausgeschickt, daß die Ergebnisse dieser Forscher im wesentlichen durchaus bestätigt wurden.

Versuchsanordnung.

Die für die Mehrzahl der Versuche verwendete Apparatur ist, wie erwähnt, in wesentlichen Teilen derjenigen von Le Blanc und Eschmann nachgebildet. Als Reaktionsraum dienten nahtlose Reinnickelrohre von 15 mm l. W. und 4 mm Wandstärke, die von den Deutschen Nickelwerken Schwerte geliefert worden waren. Die Heizung geschah meist mit Hilfe eines der bekannten Heräus-Röhrenöfen mit Platinbandwicklung; andere Heizeinrichtungen, wie z. B. Kohle-Rohröfen, wurden fallweise verwendet. Das Heizrohr des Heräusofens war 30 cm lang. Das Nickelrohr wies eine Länge von 120 cm auf, war an beiden Seiten zwecks Schonung der Dichtung durch übergeschobene, 20 cm lange Glaskühler kalt gehalten und so gut unterstützt, daß ein Durchbiegen bei Erhitzung hintangehalten werden konnte. Die Temperaturmessung erfolgte durch Platinrhodium-Thermoelemente, die von der physikalisch-technischen Reichsanstalt in Berlin zweimal geeicht wurden. Vor Aufnahme der Versuche und mehrmals im Laufe der Versuche wurden Eichkurven aufgenommen, die zunächst die Temperatur der Heizwicklung des Heräusofens in Abhängigkeit von den Strom- und Spannungsverhältnissen bestimmten; hierdurch war es möglich, die Temperatur der Heizwicklung auf Grund der Eichkurven auch ohne Pyrometer auf 20° genau zu schätzen. Andere Eichkurven wurden im Innern des Nickelrohres durch Verschiebung der heißen Lötstelle des Thermoelementes festgelegt. In einer Länge von etwa 8 cm in der Mitte des Rohres konnte die Temperatur innerhalb 5 bis 10° konstant angenommen werden. Bei den Versuchen selbst lag die Lötstelle des Thermoelementes unmittelbar an der Außenwand des Nickelrohres an der heißesten Stelle des Ofens. Die Vergleichsmessungen zeigten, daß die Temperatur im Innern des Nickelrohres dann um 20° niedriger war als die un-

[1]) Bericht der Cyanid-Gesellschaft, Z.Ang.Ch. **16**, 520 (1903); Vorträge von Caro, Frank, Erlwein, Wiesler, Neuburger, Landin.

[2]) G. Erlwein, Z.El.Ch. **12**, 551 (1906); F. Carlson, Ch.Z. **30**, 1261 (1906); E. Rudolfi, Z.a.Ch. **54**, 170 (1907); G. Bredig, W. Fraenkel, E. Wilke, Z.El.Ch. **13**, 69 u. 605 (1907); F. Foerster u. H. Jakoby, Z.El.Ch. **13**, 101 (1907) u. **15**, 820 (1909); Polzenius, Ch.Z. **31**, 958 (1907); O. Kühling, Ber. **40**, 310 (1907) u. **41**, 28 (1908); G. Pollacci, Z.El.Ch. **14**. 565 (1908).

[3]) N. Caro, Z.Ang.Ch. **22**, 1178 (1909); s. auch Z.Ang.Ch. **23**, 2405 (1910).

[4]) M. de Kay Thompson u. R. H. Lombard, Met.a.Ch.Eng. **8**, 617 u. 682 (1910).

[5]) M. Le Blanc u. M. Eschmann, Z.El.Ch. **17**, 20 (1911).

[1]) P. Dolch, Z.El.Ch. **26**, 455 (1920).

[2]) Darauf, daß die Berechnungen von Matignon [Ann.Chim.Phys. (8) **14**, 51 (1908)], der die Wärmetönung auf 43 750 Cal schätzt, auf unrichtigen Voraussetzungen beruhen, weisen Dolch (l. c.) wie auch schon Eschmann (l. c. und Dissertation, Leipzig 1910) hin.

mittelbare Angabe des Pyrometers. Bei allen unten angeführten Versuchsdaten sind die erforderlichen Korrekturen bereits durchgeführt; die Genauigkeit der für das Innere des Reaktionsraumes so ermittelten Temperatur kann mit ∓ 15° eingeschätzt werden.

Die nebenstehende Zeichnung (Fig. 1) veranschaulicht schematisch die Anordnung:

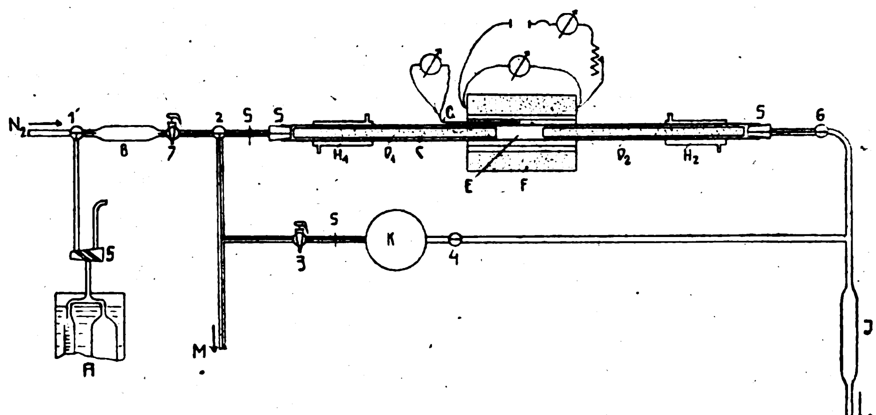


Fig. 1.

A = Gasbürette.
B = Trocknungsrohr.
C = Reinnickelrohr.
D = Nickelstäbe.
E = Reaktionsraum.
F = Heräus-Öfen.
G = Thermoelemente.
H = Wasserkühler.
I = Trocknungsrohr.
K = Glaskugel.
L = Saugleitung.
M = Quecksilber-Manometer.
S = Glasschliffe.
1 = Dreiweghahn.
2 = Dreiweghahn.
3 = Feinregulierhahn.
4 = Einweghahn.
5 = Zweiweghahn.
6 = Einweghahn.
7 = Feinregulierhahn.

Bombenstickstoff wird über einen Blasenzähler, dann durch mit Kupferdrahtnetz beschickte und elektrisch auf Rotglut erhitzte Rohre geleitet; das hierdurch von Sauerstoff vollkommen befreite Gas geht über Natronkalk und durch konzentrierte Schwefelsäure zu Dreiweghahn 1. Von hier kann der reine, trockene Stickstoff entweder in die geeichte Gasbürette oder unmittelbar in den Reaktionsraum geführt werden. Die Gasbürette ist mit Paraffinöl als Sperrflüssigkeit gefüllt und mit Niveaugefäß versehen. Sie steht zwecks genauer Temperaturmessung in einem Wasserbehälter. Die Bürette faßt ungefähr 800 ccm Gas und gestattet Ablesungen mit einer Genauigkeit von mindestens 1 ccm. Zu diesem Zwecke sind eine kalibrierte, geeichte 100-cm³-Bürette und ein etwa 700 cm³ fassendes weiteres, sehr gleichmäßiges Glasrohr parallel geschaltet. Das Verhältnis der Ablese-Bürette zum Gesamtvolum wurde durch Auswägung bestimmt (es betrug 7,89 ± 1%).

Der Dreiweghahn 1 gestattet nun auch die unmittelbare Verbindung dieser Bürette mit dem Reaktionsraum. Das Gas geht dann noch über ein 20 mm weites, mit Natronkalk (oder Phosphorpentoxyd) gefülltes Rohr, dann über einen Feinregulierhahn 7 und Dreiweghahn 2. Das Nickelrohr ist beidseitig in einer Länge von 55 cm mit runden, 13 mm starken Reinnickelstäben erfüllt, die als Raumverdränger dienen und das Nickelrohr in der Mitte des Ofens auf eine Länge von nur 10 cm frei lassen. Hier befindet sich im Nickelschiffchen die Reaktionsmasse. Aus dem Nickelrohr geht über Hahn 6 die Verbindung zur Saugleitung, der noch ein Chlorcalciumrohr vorgeschaltet ist. Dreiweghahn 2 stellt die Verbindung zum Quecksilber-Manometer her. Dieses ist mit einer einstellbaren Niveaukugel versehen, damit der Nullpunkt des inneren Schenkels stets genau eingestellt werden kann. Von der zum Manometer führenden Capillarglasleitung führt eine Abzweigung über Regulierhahn 3 zu einer Glaskugel, welche dann über Hahn 4 ebenfalls mit der Saugleitung einer Ölpumpe in Verbindung gebracht werden kann.

Das Volum der Glaskugel (978 cm³) ist durch Auswägung bestimmt. Sie dient dazu, um nach Bedarf dem Reaktionsraum genau bestimmte Gasmengen zu entziehen. Dies geschieht durch Evakuierung der Kugel auf einen genau bestimmten Druck und durch Messung des erhöhten Druckes nach Entnahme des Gases aus dem Reaktionsraum. Das ganze System, welches einerseits vom Hahn 6 am Ende des Nickelrohres, anderseits vom Dreiweghahn 2, dem Manometer und Hahn 4 an der Glaskugel begrenzt ist, weist keinerlei Schlauchverbindungen auf. Die Zerlegung ist nur durch die verschiedenen Schliffe ermöglicht. Die Schliffe an den beiden Enden des Nickelrohres sind in der Weise ausgestattet, daß Messingkappen, in welche starke Capillarglaspfropfen eingeschliffen waren, an die beiden Enden des Nickelrohres angelötet sind. Jedenfalls wurde vor jedem Versuch durch vielstündige Einstellung auf hohes Vakuum von 1 bis 2 mm Hg auf Dichtheit geprüft.

Zwecks genauer Verfolgung der Reaktion war es notwendig, das Reaktionsvolum einschließlich der toten Räume sowohl bei 0°, wie auch bei den verschiedenen im Reaktionsraum herrschenden Temperaturen zu kennen. Bei 0° und 760 mm Hg betrugen das freie Volum im Nickelrohr 78 ccm, die toten Räume bis zum Manometer bei Einstellung der Quecksilberkuppe auf den Nullpunkt 7 ccm, der Gesamtraum also 85 ccm. Der Reaktionsraum betrug

für 1100° C 40,9 cm³ (auf 0° C reduz.),
„ 1200° C 39,2 „
„ 1300° C 38,7 „

Aus Anlaß der Durchführung dieser Bestimmungen wurde durch Vergleichsmessungen die Genauigkeit der Büretten-Ablesung mit jener der Gasentnahme mittels Glaskugel verglichen und die Übereinstimmung auf 0,3% des Volums festgestellt.

Die beschriebene Glasapparatur diente für Versuche bei Atmosphärendruck oder bei Minderdruck. Für Versuche bei erhöhtem Druck wurde die Apparatur in folgender Weise umgeändert: Die Glasleitungen und Glashähne wurden durch Kupferröhrchen und Messingventile ersetzt. Die Nickelrohre wurden an beiden Seiten mit einer Art Holländer-Verschluß versehen; die Enden der Rohre waren spitz zugefeilt, außen war ein Gewinde aufgedreht und als Überwurfmutter diente eine Messingkappe, zur Dichtung eine Kupferplatte. Auch die Reinigungseinrichtungen waren aus druckfesten Metallteilen gebildet. Zur Druckmessung wurde eine zweischenkliges, geschlossenes Quecksilber-Manometer aus dickwandigem Glas verwendet, dessen offenes Ende durch einen Flansch-Anschluß mit Gummidichtungsplatte an die Kupferleitungen angeschlossen war. Das Manometerrohr wurde von 10 zu 10 mm ausgewogen, da in diesem Fall der Nullpunkt des inneren Schenkels veränderlich war und dadurch eine wenn auch geringfügige Veränderlichkeit des toten Raumes bedingte. Die Apparatur konnte bei Zimmertemperatur bis 8 at dicht gehalten werden, bei einer Temperatur von 1200° und einem Überdruck von 4 at trat eine geringfügige Erweiterung des Nickelrohres ein, die zu etwa 1% des Durchmessers festgestellt wurde. Hiermit war die äußerste Belastungsgrenze gegeben. In-

folge der größeren toten Räume ergab sich das Gesamtvolum bei Temperaturen von 900 bis 1300° zu etwa 90 cm³.

Zu den Azotierungsversuchen wurde Carbid verschiedenen Litergehaltes herangezogen. Das Carbid wurde jeweils für einen oder für wenige unmittelbar nacheinander durchgeführte Versuche gepulvert, feinst gesiebt und unmittelbar vor dem Versuch durch Bestimmung der Acetylenentwicklung auf den CaC_2-Gehalt untersucht. Bei einigen Versuchen wurde auch gekörntes Carbid verwendet (s. unten).

Das Carbid wurde in 6 cm lange Nickelschiffchen geschichtet, von denen jeweils eines oder zwei übereinander in Verwendung kamen; die Nickelschiffchen wurden dann in eine 9,5 cm lange Nickelhülse eingelegt und mit dieser Hülse in das Nickelrohr eingeschoben. Dies geschah einerseits aus dem Grunde, um auch geringe Materialverluste bei Einführung in den Reaktionsraum zu verhindern, anderseits um eine möglichst verlustlose Entfernung des Produktes, welches an das Nickelrohr gewöhnlich stark anbackte, zu ermöglichen. Verwendet wurden verschiedene Mengen Carbid, die bei den einzelnen Versuchen zwischen 1,5 und 9 g schwankten, so daß aber stets die aufzunehmende oder im Reaktionsprodukt gebundene Stickstoffmenge möglichst einem Vielfachen des Reaktionsraumes entsprach.

Es ist bekannt, daß Carbid, welches einiger Lagerung ausgesetzt war, bei Erhitzung im Vakuum Gas entwickelt. Diese Gasentwicklung beginnt langsam bei etwa 300°, wird bei 600 bis 650° C stark und dauert bei dieser Temperatur noch stundenlang an. Sie rührt, wie mehrfach angegeben wurde und was auch eigene angestellte Versuche erwiesen, im wesentlichen von der Wirkung des im gelagertem Carbid enthaltenen $Ca(OH)_2$ her, welches bei der erhöhten Temperatur, etwa entsprechend seinem Wasserdampfdruck, mit CaC_2 reagiert. Diese Gasentwicklung konnte bei den vorliegenden Versuchen dadurch in etwa 1 Stunde vollkommen zur Beendigung gebracht werden, daß vor Beginn der Stickstoff-Zufuhr unter stetem Evakuieren rasch auf 1100° C angeheizt wurde. Diese Reaktion bedeutet jedenfalls einen Verlust an CaC_2. Le Blanc und Eschmann bestimmten in Blind-Versuchen bei Erhitzung im Vakuum die Abnahme des CaC_2-Gehaltes und fanden diese zu durchschnittlich 7% des ursprünglichen; sie legten den um 7% verringerten CaC_2-Gehalt den weiterer Rechnungen zugrunde. Dieser Vorgang erscheint aber nicht ganz einwandfrei. Es ist bekannt (s. unten), daß Carbid bei Erhitzungen auf Temperaturen oberhalb Rotglut Zersetzungen unterliegt, die den nach der Acetylen-Entwicklung mit Wasser ermittelten CaC_2-Gehalt herabsetzen, jedoch nicht die Stickstoff-Aufnahme hindern. Daher ist der Rückgang des CaC_2-Gehaltes kein Maß, sondern höchstens ein oberer Grenzwert für den die weitere Stickstoff-Aufnahme beeinflussenden CaC_2-Verlust.

Bei den vorliegenden Versuchen wurde das Carbid vor der Analyse durch mehrere Stunden auf 80 bis 100° C erhitzt, wodurch ein großer Teil der späteren Gasentwicklung im Reaktionsraum verhindert werden konnte. Die Stickstoff-Aufnahme wurde dann unter Zugrundelegung des so bestimmten CaC_2-Gehaltes berechnet, zumal für einen Vergleich mit technischen Zahlen mit ähnlichen Verhältnissen gerechnet werden kann. Jedenfalls sind die derart zugrunde gelegten CaC_2-Werte um einige Prozente zu hoch, doch ist dies, weil es sich um Vergleichswerte handelt, nicht weiter von Belang.

Wurde mit einer bestimmten Menge Carbid von auf diese Weise festgestelltem CaC_2-Gehalt gearbeitet, so war die theoretisch aufnehmbare Stickstoff-Menge bekannt. Wurde die Stickstoff-Aufnahme durch die Ablesungen an der Gasbürette verfolgt, so konnte unter Berücksichtigung des Reaktionsvolums und des Druckes die jeweils in der Masse enthaltene Stickstoff-Menge berechnet und in Prozenten der maximal aufnehmbaren Stickstoff-Menge ausgedrückt werden. Dieser Wert wird als „Azotierungsgrad" bezeichnet.

Bei einer gewissen Gruppe von Versuchen war die Verfolgung der Stickstoff-Menge in der Gasbürette nicht möglich. Doch ließ sich — allerdings mit geringerer Genauigkeit — der Azotierungsgrad aus dem Stickstoff-Gehalt des Endproduktes berechnen. Hierbei kann nämlich die annähernd richtige Voraussetzung gemacht werden, daß der Stickstoff-Gehalt der Gewichtszunahme entspricht, wobei der Stickstoff-Gehalt des Rohcarbids entsprechend in Abzug zu bringen ist; dann läßt sich aus dem Reaktionsprodukt die entsprechende Rohcarbid-Menge und aus dem Stickstoff-Gehalt die azotierte CaC_2-Menge berechnen. Bei bekanntem CaC_2-Gehalt des Rohcarbids war hierdurch ebenfalls der Azotierungsgrad gegeben.

Vergleichsbestimmungen erwiesen gute Übereinstimmung; so wurden z. B. bei einem Versuch (6) von 1,627 g Carbid mit 74,6% CaC_2 entsprechend einer Aufnahmefähigkeit von 424 ccm Stickstoff bei 1100° nach 16 Stunden, gemäß der Ablesung an der Gasbürette, 354,5 ccm oder **83,5%** aufgenommen, die Absorptions-Zeit-Kurve näherte sich dem Grenzwert von 85%. Die einzelnen Teile des Reaktionsproduktes wurden analysiert. Der Durchschnittswert zeigte 21,58% N_2, unter Berücksichtigung der aus dem Carbid stammenden 0,2% (0,27 × 78,4) ist der Berechnung des Azotierungsgrades der Wert von 21,38% zugrunde zu legen; aus der Carbidmenge von (100 — 21,38) × 74,6 berechnet sich der theotische Wert von 25,63, hieraus der Azotierungsgrad zu **83,4%**. Der höchstgrädige, in der Azotierung somit weitest vorgeschrittene Teil ergab bei dem Gehalt von 22,27% einen Azotierungsgrad von 87,8%.

Die analytischen Stickstoff-Bestimmungen geschahen durch Schwefelsäure-Quecksilber-Aufschluß nach Kjeldahl; hierbei war nicht übersehen, daß der hierdurch gegebene Wert den Gehalt an „Gesamtstickstoff" liefert, von dem (in frischem, nicht abgelagertem Kalkstickstoff) nur etwa 95% als Cyanamid vorliegen, während der Rest vermutlich nitridartig gebunden ist. Fallweise wurden auch direkte Cyanamid-Bestimmungen (durch Fällung des Silbersalzes) ausgeführt. Untersuchungen auf Cyan fielen stets negativ aus.

Die im folgenden angeführten Versuchsnummern entsprechen jenen des Arbeitstagebuches. Die hier nicht angeführten Versuche sind teils solche, die nur Wiederholungen bzw. Bestätigungen liefern, teils solche, die aus apparativen Ursachen gestört waren.

Azotierungsgrenze für Carbid unter Atmosphärendruck bei steigender Temperatur.

Zwecks allgemeiner Beurteilung seien zunächst die Azotierungsgrenzen für verschiedene Temperaturen mitgeteilt, wie sie sich nach den zu besprechenden Versuchen ergeben. Diesen sind die entsprechenden Werte aus den Veröffentlichungen von Le Blanc und Eschmann gegenübergestellt. (Die Werte nach Le Blanc und Eschmann sind vermutlich etwas zu hoch, diejenigen der vorliegenden Versuche etwas zu niedrig; s. oben.) Es sind Versuche mit und ohne Zusatz von Chlorcalcium angegeben. Die eingeklammerten Werte Tabelle 1 bedeuten die bezüglichen Versuchsnummern.

Bis zu einer Temperatur von 1100° C kann die Azotierung bei Atmosphärendruck mit etwa 90% der Theorie als praktisch vollständig angesprochen werden, oberhalb dieser Temperatur läßt sich nur ein niedrigerer Azotierungsgrad erreichen, bzw. hoch azotiertes Produkt wird bei Erhitzung über 1100° C teilweise zersetzt. Es ist ebenfalls bekannt, daß die Geschwindigkeit der

Tabelle I.

Temperatur	Zusatz zum Rohcarbid	Azotierungsgrenze	
		Le Blanc und Eschmann	Vorliegende Arbeit
900°	10% $CaCl_2$	—	(35) 90,0%
1000°	—	(8) 92,3	—
1000°	10% $CaCl_2$	—	(37) 86,2%
1100°	—	(8) 92,3	(6;28) 87,8%;91,1%
1100°	10% $CaCl_2$	—	(38) 85,2%
1200°	—	(3) 75,4	(9 u. a.) 76—77%
1200°	10% $CaCl_2$	—	(40) 79,6%

Stickstoff-Aufnahme mit der Temperatur stark ansteigt, daß sie ferner durch die Zugabe von Chlorcalcium (oder Flußspat) wesentlich erhöht wird. Wenn man ohne diese Zusatzmittel unterhalb von 1000° nur geringfügige Azotierung erhält, so liegt eine gewissermaßen nur mechanische Behinderung des Eindringens der Reaktion in den festen Kern vor, welche durch die Zusatzmittel schon bei niedriger Temperatur behoben wird (s. unten).

Sublimation von Calciumcyanamid.

In die obenstehende Tabelle wurden die bis 1200° C gemessenen Werte aufgenommen. Bei 1200° findet nämlich eine geringfügige, oberhalb 1200° jedoch eine schon stark merkliche Sublimation von Calciumcyanamid statt, das sich in den kälteren Temperaturgebieten zwischen 1150 und 1200° (an den Nickelstäben und an der Rohrwandung) ansetzt. Diese sowohl von Thompson und Lombard, wie insbesondere von Le Blanc und Eschmann bereits beschriebene Tatsache beeinflußt die Messungen im Temperaturgebiet von 1300° wesentlich. Bei Anheizung von Carbid im Vakuum auf 1300° und bei dieser Temperatur erfolgender Einwirkung von Stickstoff tritt eine stürmische Absorption ein; diese führt nach 10 bis 20 Minuten zu Stickstoff-Aufnahmen, die zwischen 60 und 80% schwanken, worauf dann eine weitere sehr langsame, aber kontinuierliche Stickstoff-Bindung von sogar über 90% der theoretisch möglichen Menge wahrgenommen werden kann. Die genaue Feststellung des Azotierungsgrades ist damit aber nicht gegeben.

Aus den vorliegenden Versuchen folgt weiter, daß bei der plötzlichen Stickstoff-Einwirkung bei 1300° eine anfangs starke Sublimation von Cyanamid eintritt, die erst später auf einen geringen Betrag herabgeht. Ursache hierfür sind wohl haupt-

Tabelle 2.

1,49 g Carbid mit 62,0% CaC_2.
Theoretisch aufnehmbare Stickstoff-Menge = 323 ccm (0°, 760 mm).

Zeit Stunden	Temperatur °C	Innendruck mm Hg	Volumen des Reaktionsraumes cm³ (0°, 760)	Gasbürette (reduziert auf 0°, 760 mm)	Stickstoff-Aufnahme		Bemerkungen
					cm³	% der theoretischen Menge	
—	—	—	—	45,1	—	—	Beginn des Anheizens
1^h 20	1100	11,5	—	45,1	—	—	Evakuierung
1^h 40	1200	—	—	45,1	—	—	"
2^h 05	1200	15,0	0,8	45,1	—	—	N_2-Zufuhr
2^h 15	1200	746,5	38,5	14,6	202,5	62,6	
2^h 55	1200	747,5	38,6	13,1	214,5	66,4	
4^h 05	1200	747,5	38,6	11,5	227,2	70,3	
Abkühlung auf 900°, dann neuerliches Anheizen							
—	1000	212,5	12,0	9,5	269,0	83,0	N_2-Zufuhr
0^h 20	1100	747,5	40,2	6,15	269,0	83,0	
0^h 48	1200	756,5	39,0	9,1	245,0	76,0	Zersetzung!
1^h	1250	754,5	38,6	14,6	202,5	62,6	"
1^h 12	1300	756,5	38,5	23,5	132,0	40,8	"
1^h [illegible]0	1300	754,5	38,4	27,4	101,0	31,3	"
1^h 35	1300	749,5	38,2	29,5	85,0	26,3	"
2^h 20	1300	748,0	38,1	30,1	80,0	**24,8**	
3^h 20	1295	747,0	38,1	29,3	86,5	26,8	Sublimation!
5^h 20	1300	746,5	38,1	23,45	132,5	41,0	"
7^h 20	1300	746,5	38,1	19,0	168,0	52,0	"
Abkühlung auf 900°, dann neuerliches Anheizen							
—	1100	—	—	—	—	—	
0^h 42	1280	746,0	38,0	7,1	260,0	80,0	
1^h —	1300	747,5	38,0	8,5	251,0	78,0	Zersetzung!
1^h 40	1295	746,0	38,0	10,3	236,5	73,0	
4^h 50	1295	745,5	38,0	10,7	233,5	72,3	
Abkühlung auf Zimmertemperatur							
—	15	745,5	85,0	3,2	246,0	76,2	

Rückstand im Schiffchen . . . . 1,41 g mit 14,8% N_2
1,49 g Carbid, Ausgangsprodukt,
ab 0,02 g Gewichtsverlust beim Anheizen
zu 0,31 g Stickstoff (246 ccm) . . . . 1,78 g
Hiernach sublimiert . . . . 0,37 g $CaCN_2$ = 0,13 g N_2
oder **42%** der insgesamt aufgenommenen Stickstoff-Menge.

sächlich die bei zuerst stürmischer Absorption auftretenden lokalen Überhitzungen und die hierdurch hervorgerufene Dampfdruckerhöhung für das $CaCN_2$.

Um den Azotierungsgrad auch bei 1300° annähernd zu bestimmen, wurde in einem besonderen Versuch (9) zunächst bei niedrigerer Temperatur auf einen Azotierungsgrad von 83% hingearbeitet und hierauf ziemlich rasch auf 1300° erhitzt. Tatsächlich war dann der Azotierungsgrad unter Stickstoff-Abgabe bei 1200° auf 76% und bei 1300° auf 24,8% gesunken! Andauernde Erhitzung bei 1300° führte dann wieder zu langsamer Stickstoff-Aufnahme, die nach weiteren 5 Stunden einen Wert von 52% erreichte. Vorübergehende Abkühlung unter 1100° brachte die Azotierung rasch wieder auf 80%, weiteres fünfstündiges Erhitzen bei 1300° bis auf 72,5%. Die Einzelheiten des Versuches sind in der Tabelle 2 (S. 532) wiedergegeben:

Dieser Versuch neben anderen gab somit den unmittelbaren Beweis dafür, daß der Azotierungsgrad bei 1300° wesentlich niedriger liegt, als man auf Grund der Azotierungen von vornherein glauben sollte, zumal bei 1300° hergestelltes Produkt bei der immerhin langsamen Abkühlung stets reichlich Stickstoff aufnimmt. Während der stürmischen Absorption sublimieren je nach den Versuchsbedingungen 30—50% der nach dem CaC_2-Gehalt erreichbaren Cyanamidmenge ab.

Hierfür geben andersgeartete Versuche weitere Beweise: Wird statt mit feingepulvertem, mit körnigem Karbid gearbeitet, so erhält man bei niedrigeren Temperaturen sehr unzureichende Azotierungen. Ganz anders lagen aber die Verhältnisse, wenn Stickstoff bei Sublimations-Temperaturen zugeführt wurde. Der Verlauf einer derartigen Azotierung ist aus dem beiliegenden Kurvenblatt (Fig. 2) ersichtlich. Während bei Carbid-Mehl (Vers. 10) nach der stürmischen Stickstoff-Aufnahme eine weitere ziemlich gleichmäßige, aber geringe Aufnahme langsame Sublimation anzeigte, war die Stickstoff-Bindung bei gekörntem Carbid (Vers. 12) zunächst eine langsamere, so daß der gleiche Azotierungsgrad von z. B. 69% erst nach mehr als der doppelten Zeit erreicht wurde. Sie schritt aber dann viel rascher vorwärts; in dem vorliegenden Falle wurde nach 5 Stunden der Wert von nahezu 90% verzeichnet.

Die Erklärung hierfür ergibt sich zwanglos aus der geänderten Oberflächen-Beschaffenheit, die für die anfängliche Stickstoff-Aufnahme ungünstig, für die weitere Sublimation jedoch günstig ist. Eine Reihe anderer Versuche (11, 13) bestätigten dieses Ergebnis.

Es ist weiter bemerkenswert, daß sich bei Zugabe von 10% Chlorcalcium zum gemahlenen Carbid (Vers. 42) bei anfänglich noch heftigerer Absorption später in gleicher Zeit merklich schwächere Sublimation ergab. Der Chlorcalciumzusatz scheint eine Dampfdruck-Erniedrigung zu bewirken.

Was nun die Zusammensetzung des Sublimationsproduktes betrifft, so sollte dieses als reines $CaCN_2$ 35% Stickstoff enthalten. Sowohl Le Blanc und Eschmann, wie auch Thompson und Lombard, welche dieses Sublimationsprodukt bereits untersucht hatten, geben niedrigere Werte an, Le Blanc und Eschmann 29,9—33,5%, Thomson und Lombard sogar nur 12% N_2.

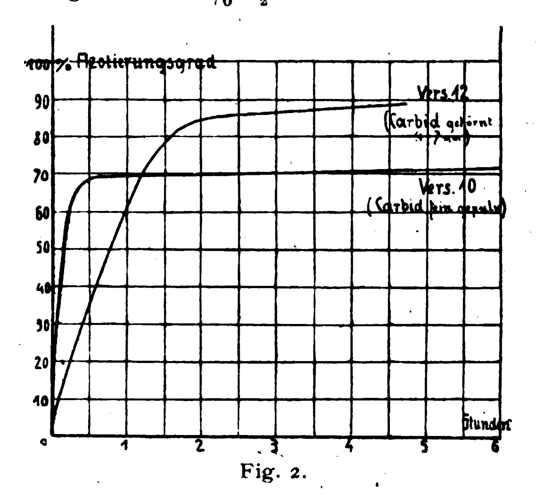


Fig. 2.

Auch die vorliegenden Untersuchungen lieferten ähnliche Produkte, deren Stickstoffgehalt in den bereits oben beschrieben Versuchen zwischen 29 und 33,8% schwankte, daher einem Cyanamidgehalt von nur 85 bis 95% entsprach.

Um diese Fragen näher zu untersuchen und um Sublimationsprodukte in größerer Menge zu erhalten, wurden Versuchen in strömendem Stickstoff unter Atmosphärendruck ausgeführt. Hierbei kamen 7 bis 10 g Carbid zur Verwendung, gewöhnlich gekörnt in der Größe von 1 bis 3 mm. Die Geschwindigkeit des Stickstoff-Stromes betrug bei den verschiedenen Versuchen 10 bis 50 Liter je Stunde.

Nach Beendigung der Versuche wurden die Produkte vorsichtig in der Weise dem Rohr entnommen, daß die Ablagerungen an den einzelnen Stellen hinsichtlich Menge und Zusammensetzung festgestellt werden konnten. Die Zusammensetzung in den einzelnen Zonen war sehr verschiedenartig. Das Schiffchen, in dem sich die Reaktionsmasse befand, mußte so eingerichtet sein, daß ein Überfließen der Masse in das Rohr verhindert war. Als Beispiel seien zwei Fälle angeführt: Bei Versuch 73 wurden 7,2 g Carbid (mit 80,0% CaC_2-Gehalt) der Körnung 1 bis 3 mm verwendet (Tab. 3).

Da die vom Carbid aufnehmbare Menge 2,52 g Stickstoff betrug, waren **91,3%** der Gesamtmenge azotiert. Der durchschnittliche Stickstoff-Gehalt der Masse betrug 24,7% (Tab. 4).

Als weiteres Beispiel sei der mit größerer Stromungsgeschwindigkeit ausgeführte Versuch 76 in seinen Ergebnissen mitgeteilt:

Tabelle 3.

Stickstoff-Strom 10 l/St, Temperatur 1300° C.
Dauer 28 Stunden.

Ort der Ablagerung in der Richtung des Gas-Stromes	Menge des Produkts g	Stickstoff-Gehalt in % der Masse	Stickstoff-Menge in g	Verhältnis zur gesamten Stickstoff Menge %	Beschreibung
2 cm vor dem Schiffchen . . .	1,5	23,1	0,35	19,5	schwarz-grau, geschmolzen, C- und CaC_2-haltig
unmittelbar vor dem Schiffchen	0,5	19,9	0,10		weiß-grau
im Schiffchen vorne	0,4	9,2	0,04	25,7	gelblich-weiß, kein CaC_2
im Schiffchen rückwärts . . .	2,4	23,1	0,55		
unmittelbar nach dem Schiffchen	1,4	28,3	0,40	54,8	grau-weiß, wenig CaC_2
2 bis 4 cm nach dem Schiffchen	2,5	27,2	0,68		
6 ccm nach dem Schiffchen . .	0,6	20,2	0,18		rein weiß
Summa	9,3	24,7 %	2,30	100,0	

Tabelle 4.

Stickstoff-Strom 20 l/St, Temperatur 1300° C,
Dauer 40 Stunden.

Ort der Ablagerung in der Richtung des Gasstromes	Stickstoff-Gehalt in % der Masse	Verhältnis zur gesamten Stickstoff-Menge in %	Beschreibung
vor dem Schiffchen	10,9	4,7	gelblich, C-frei
in und unter dem Schiffchen . . .	5,1	1,5	gelblich, C-frei
5 bis 12 cm hinter dem Schiffchen (1300 bis 1200°[1])	30,7	70,2 } 93,8	weiß, C-frei
mehr als 12 cm hinter d. Schiffchen (1200 bis 1150°[1])	18,1	23,6	schwarz, CaC_2-haltig

Die Beobachtungen dieser und einer Reihe anderer Versuche lassen sich etwa folgendermaßen zusammenfassen:

Ausschließlich reines $CaCN_2$, das sich schon durch äußere Beschaffenheit als rein weiße, lockere, flaumige Masse kenntlich macht, und nach den Analysen 32 bis 33,8% N_2 enthält, läßt sich bei kurzer Sublimationsdauer, insbesondere bei Temperaturen unterhalb 1300° C gewinnen. Direkte Cyanamid-Bestimmungen ergaben etwas niedrigere Werte und zwar nur 97 bis 99% des Gesamtstickstoffs, so daß auf einen geringen Gehalt an Calciumnitrid geschlossen werden kann, das als Ca_3N_2 nur 18,9% N_2 enthält; dies macht den gegenüber reinem $CaCN_2$ (35% N_2) niedrigeren Stickstoffgehalt zum größeren Teile erklärlich.

Bei anderen Arbeitsbedingungen enthielten die Produkte aber wesentlich weniger Stickstoff und waren mehr oder weniger durch CaO, auch durch Kohlenstoff verunreinigt. Calciumcarbid ließ sich in den Sublimationsprodukten bei Anwendung kleinerer Substanzmengen und in ruhenden Gasen nur ganz schwach (Acetylen-Geruch) nachweisen. Hingegen war bei Verarbeitung verhältnismäßig größerer Mengen deutlich CaC_2 vorhanden, das sich durch Farbe, stürmische Gasentwicklung mit Wasser (oder verdünnter Säure) unter Rücklassung von $Ca(OH)_2$ kenntlich machte. Bei Sublimation in strömendem Stickstoff ließ sich ein bestimmtes Temperaturgebiet feststellen, in dem CaC_2 vorlag; diese Zone verschiebt sich bei wachsender Strömungsgeschwindigkeit im Sinne der Strömungsrichtung.

Als Ursache für die Zersetzungserscheinungen kann eine durch Carbid-Nachbildung in der Masse hervorgerufene Kohlenoxyd-Abgabe angesehen werden. Tatsächlich verschwindet ja bei andauernder Erhitzung und Sublimation der bei der Cyanamid-Bildung in der Masse abgeschiedene Kohlenstoff wieder und reagiert offenbar mit dem ebenfalls im Kalkstickstoff vorhandenen freien Kalk. Wenn sich CaC_2 bei einer Temperatur von 1300° bildet, so kann dies, wie sich z. B. aus den Messungen von Greeff und Bodenstein[1]) durch Extrapolation schätzen läßt, unter einem Kohlenoxyd-Partialdruck von höchstens 1 bis 2 mm Hg geschehen.

Es ist bekannt, daß Kohlenoxyd auf Calciumcyanamid zersetzend einwirkt [Caro[2]), Rudolfi[3])]. Letzterer gibt folgende Reaktionsmöglichkeiten an:

$$CaCN_2 + CO = CaO + 2\,C + N_2 \quad (2)$$

$$\text{oder } 2\,CaCN_2 + CO = CaC_2 + CaO + C + N_2 \quad (3)$$

Ob und in welchem Grad das durch die Carbid-Nachbildung entstehende Kohlenoxyd schon auf das Cyanamid der Reaktionsmasse selbst einwirkt, mag dahin gestellt bleiben. Eine diesbezügliche Annahme ist nicht notwendig, denn jedenfalls überwiegt anfangs die $CaCN_2$-Bildung und Sublimation weitaus, so daß es zuerst zur Ablagerung der reinen Sublimationsprodukte kommt. Für die Zersetzung des bereits sublimierten $CaCN_2$ scheint nun bei höherer Temperatur bzw. größeren Kohlenoxyd-Partialdrucken in der Einwirkung eher Gleichung 2 zu überwiegen, während in den kälteren Zonen, bzw. bei sehr kleinen Kohlenoxyddrucken eine Bildung auch nach Gleichung 3 denkbar wäre. Da bei 1200° in Abwesenheit von freiem Kohlen-

[1]) Die angegebenen Temperaturgebiete sind infolge der Gasströmung unsicher.

[1]) M. Greeff, Dissertation Bonn, 1912; M. Bodenstein, Vortr. Bunsenges. Heidelberg, Z.El.Ch. 1912.

[2]) N. Caro, l. c.

[3]) E. Rudolfi, Z.a.Ch. **54**, 170 (1907).

stoff Kohlendioxyd auch bei kleinem Partialdruck nur zu einem kleinen Bruchteil dissoziiert ist, wäre übrigens auch folgende Reaktion möglich:

$$CaCN_2 + 2CO = CaC_2 + CO_2 + N_2 \quad (4)$$

Hierfür könnte auch sprechen, daß die Masse nach der CaC_2-Zersetzung mit Wasser häufig reinweiß, somit kohlenstofffrei zurückblieb.

Um auch einen unmittelbaren Nachweis dafür zu gewinnen, daß es sich nur um eine zersetzende, durch Kohlenoxyd hervorgerufene Wirkung handelt, wurden Versuche durchgeführt, bei denen Mischungen von feingepulvertem Calciumcarbid mit Silicium-Metall (Vers. 81) bzw. mit Calcium-Silicium-Legierung (Vers. 82) der Azotierung im Stickstoffstrom ausgesetzt wurden. Der bei der Cyanamid-Bildung abgeschiedene Kohlenstoff müßte sich dann mit dem Silicium bzw. Calcium verbinden und die Kohlenoxyd-Bildung dadurch verhindern. Tatsächlich wurde dann unter den gleichen Bedingungen wie beim oben erwähnten Versuch 76 nur reines, carbidfreies Sublimat mit 32% N_2 erhalten. Metallisches Calcium allein wirkte nur teilweise, Aluminium (als Bronze) scheinbar überhaupt nicht; im ersteren Falle war das schon bei niedriger Temperatur gebildete Calciumnitrid teilweise vorzeitig absublimiert[1]), im zweiten Falle hatte sich das zuerst gebildete Aluminiumnitrid bei 1300° mit Kohlenstoff nicht umgesetzt.

Schmelzpunkt-Beobachtungen.

Zur ungefähren Beurteilung des Schmelzpunktes von reinem bzw. von mit Kalk verunreinigtem Calciumcyanamid wurden teils besondere Versuche (47) ausgeführt, teils konnten die Beobachtungen gelegentlich anderer Versuche verwertet werden. Reinstes, kalkfreies oder kalkarmes Cyanamid wurde durch neuerliche Sublimation aus sublimierten Produkten hergestellt. Die Ergebnisse lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

1. Der Schmelzpunkt des reinen (oder CaO-armen) $CaCN_2$ (32 bis 33,8% N_2) liegt oberhalb 1300° C; bei Temperaturen oberhalb 1150° C sublimiert es ohne zu schmelzen.

2. Zusatz von CaO drückt den Schmelzpunkt herab; ein Produkt mit 29 bis 31% N_2, das etwa 10% CaO enthält, schmilzt bei 1200°.

3. Zusatz von Chlorcalcium zu Calciumcyanamid bzw. zu einer Cyanamid-Kalk-Mischung, drückt den Schmelzpunkt weiter herab. So beginnt ein Gemisch von ungefähr 75% $CaCN_2$, 10% CaO und 15% $CaCl_2$ bei 850 bis 900° zu schmelzen.

4. Im technischen Kalkstickstoff liegen je nach der Zusammensetzung des verwendeten Carbids und dem Grade der Azotierung verschiedene Mischungsverhältnisse von $CaCN_2$ und CaO (sowie der Flußmittel, Chlorcalcium oder Flußspat) vor, wobei man die Grenzwerte etwa mit 12 und 30% CaO in der Cyanamid-Kalk-Mischung des technischen Produktes angeben kann.

Dementsprechend ist bei genauer Einhaltung der Temperatur (stärkere Überhitzungen lassen sich nur im kleinen Versuchs-Maßstabe vermeiden) ein bei 1100° ohne Zusatzmittel hergestellter Kalkstickstoff nur schwach gesintert. Hingegen läßt sich bei 1200 bis 1250° eine zähflüssige, bei 1300° eine leichtflüssige Schmelze erkennen.

5. Die Geschwindigkeit der Stickstoff-Aufnahme durch Calciumcarbid steht im engsten Zusammenhange mit dem Schmelzpunkt der Cyanamid-Mischung. (Reines $CaCN_2$ schmilzt unterhalb 1300° nicht; Moissan[1]) konnte bekanntlich an reinem, CaO-freiem Carbid eine Stickstoff-Aufnahme nicht nachweisen.) Die Stickstoff-Bindung scheint knapp bei jener Temperatur einzusetzen, bis zu welcher der Schmelzpunkt des Calciumcyanamids durch die Zusätze an CaO bzw. Calciumhalogeniden herabgedrückt wird; die Reaktionswärme ruft lokale Überhitzung, daher Schmelzung hervor [„Lösen der Deckschichten“[2])]. Mit großer Geschwindigkeit verläuft die Stickstoff-Aufnahme jeweils erst oberhalb des Schmelzpunktes der betreffenden Mischung.

Kalkstickstoff-Zersetzungsdrucke.

Wie eingangs erwähnt, haben Le Blanc und Eschmann im Gegensatz zu Thompson und Lombard nachgewiesen, daß zu einzelnen Temperaturen nicht eindeutig bestimmte Zersetzungsdrucke oder Partialdrucke von Stickstoff gehören. Man kann bei ein und derselben Temperatur durch Stickstoff-Entzug aus der Masse jeweils andere Drucke erreichen, bei denen sich ein stationärer Zustand einstellt. Es ist an sich begreiflich, daß ein so gewonnener Stickstoffdruck um so niedriger liegt, je geringer die Stickstoff-Konzentration in der Masse wird.

Die Reproduzierbarkeit der gewonnenen Zahlen läßt aber nach Le Blanc und Eschmann zu wünschen übrig. Ihre Versuche bewegen sich im Temperaturgebiet von 1300°. Hier treten aber, wie oben auseinandergesetzt, Nebenerscheinungen auf, insbesondere die Sublimation von Calciumcyanamid in kältere Zonen, die eine irreversible Veränderung des Systems zur Folge hat.

Die hier anzuführenden Versuche schalten daher Messungen oberhalb 1200° im allgemeinen aus; höhere Temperaturgebiete wurden nur insoweit herangezogen, als zur Feststellung von Grenzwerten erwünscht war. Gearbeitet wurde in der Weise, daß zunächst bei Temperaturen zwischen 1000 und 1200° hochazotiertes, daher sicherlich gleichmäßiges Produkt erhalten wurde, dessen Zusammensetzung somit bekannt war. Aus diesem Produkt wurden entweder durch Druckerniedrigung bestimmbare Mengen an Stickstoff entzogen oder

[1]) Vgl. Haber und van Oordt, Z.a.Ch. **44**, 341.

[1]) H. Moissan, C. r. **118**, 501 (1894).
[2]) Foerster und Jakoby, l. c.



durch Druckerhöhung bestimmbare Mengen an Stickstoff zugeführt; die sich einstellenden Druckwerte wurden gemessen. Als Beispiel sei Versuch 5 in seinen Einzelheiten wiedergegeben.

Tabelle 5.

1,89 g Carbid mit 74,6 % CaC_2 (theoretisch aufnehmbare Stickstoffmenge 492 cm^3, 0°, 760) wurden unter stetem Saugen innerhalb 100 Minuten auf 1200° erhitzt; sodann wurden durch Stickstoffzufuhr aus der Gasbürette in weiteren 3 Stunden 316,7 ccm Stickstoff entsprechend einem Azotierungsgrad von 64,3 % aufgenommen. Hierauf wurden durch Verbindung mit der auf 15,5 mm Hg evakuierten Glaskugel dem Produkt 83,9 cm^3 wieder entzogen, der Azotierungsgrad somit auf 47,3 % verringert. Nunmehr wurde (bei geschlossenen Hähnen) auf 1100° abgekühlt, wobei der sinkende Druck Stickstoffaufnahme anzeigte. Die Verhältnisse stellten sich dann folgendermaßen ein:

Zeit	Temp. °C	Innendruck mm Hg	Volum d. Reakt.-Raumes cm^3 (0°, 760)	Stickstoffaufnahme cm^3 (0°, 760)	% d. theor. Menge	Bemerkung
0	1090	85	4,6	236,7	48,1	Absorption!
0^h 35	1090	41,5	2,2	239,1	48,6	
1^h 05	1090	32	1,7	239,6	48,7	
2^h 50	1070	25,5	1,4	239,9	48,8	Abkühlung!
3^h 25	1080	**29,5**	1,6	239,7	48,8	Zersetzung!
			Abkühlung auf 1000° C			
3^h 50	980	15,5	0,9	240,4	48,9	Absorption!
4^h 15	980	10	0,6	240,7	48,9	Absorption!
5^h 05	980	5	0,3	241	49,0	Druck konstant
5^h 15	970	**5**	0,3	241	49,0	
			Abkühlung auf 18° C			
0	18	2,5	0,3	241	49,0	Keine Veränderg.
			Anheizen auf 1000° C			
0^h 30	980	5	0,3	241	49,0	
1^h	980	4,5	0,3	241	49,0	
1^h 15	980	**4,5**	0,3	241	49,0	Reproduzierter Dampfdruck
			Anheizen auf 1100° C			
1^h 30	1090	11,5				Zersetzung!
1^h 40	1090	25,5				Zersetzung!
1^h 50	1090	29,5				
2^h	1090	**29,5**	1,6	239,7	48,8	Druck konst., reprod. Dampfdr.
			Anheizen auf 1200° C			
2^h 10	1195	158				Zersetzung!
2^h 30	1190	160				Zersetzung!
3^h	1190	168				
3^h 10	1190	**166**	8,6	232,7	47,2	Druck konstant

Darauf folgende Erhitzung auf 1300° führte zuerst zu starker Drucksteigerung, der dann, bevor noch Temperatur-Ausgleich eingetreten war, wieder Druckabnahme folgte. Sublimation! Es war ein Höchstwert von annähernd 300 mm abgelesen worden, der aber schon einem niedrigeren Azotierungsgrad entsprach. Stickstoff-Zufuhr unter Atmosphärendruck brachte die Stickstoff-Aufnahme sodann auf 338,6 ccm oder 68,8 %. Die Erhitzung bei 1300° hatte insgesamt 160 Minuten gedauert; das Öffnen der Apparatur nach Abkühlung erwies im Schiffchen nur einen Rückstand von 0,70 g mit 9,8 % N_2 neben Carbid; es waren hiernach um 80 % der aufgenommenen Stickstoff-Menge absublimiert.

Die Ergebnisse aller für die vorliegende Frage in Betracht kommenden Versuche sind in der folgenden Tabelle niedergelegt. Hier ist bei einer Anzahl der gewonnenen Zahlen durch die Vorzeichen angedeutet, wenn es sich nur um Grenzwerte nach oben oder nach unten handelt. Obere Grenzwerte im Azotierungsgrad ergaben sich vor allem dann, wenn Sublimation eintrat, wobei also die aufgenommene Stickstoffmenge als Calciumcyanamid teilweise aus der Masse verschwunden war.

Tabelle 6.

Temp. °C	Versuchsnummer	Carbid % CaC_2	Stickstoff-Druck mm Hg	Kalkstickstoff-Masse: % Gesamt-Stickstoff	Azotierungsgrad	Bemerkung
1000	5	74,6	4,5	14	49,0	
	5	74,6	5,0	14	49,0	reproduz. Wert
1090	51	63,8	40	—	79,1	
	5	74,6	29,5	14	48,8	
	5	74,6	29,5	14	48,8	reproduz. Wert
1100	54	74,7	< 730	21,2	82,2	
	6	74,6	< 750	22,3	87,7	
	28	63,8	< 750	20,3	91,1	
1130	9	62,0	750	—	83,0	
1140	51	63,8	101	—	79,0	
1150	53	74,7	< 737	20,4	78,4	
	54	74,7	775	21,1	81,9	
1190	51	63,8	330	—	73,8	
	51	63,8	510	—	75,8	
	51	63,8	608	—	77,3	
	51	63,8	719	—	78,0	
	51	63,8	746	—	78,3	
1200	5	74,6	167	13,5	47,2	
	44	68,0	740	—	> 70,9	
	9	62,0	748	—	76	
	51	63,8	780	—	77,7	
	53	74,7	912	20,3	77,6	
	54	74,7	1100	20,7	79,8	
1205	53	74,7	950	20,2	77,4	
1250	54	74,7	1310	20,4	78,3	
1300	5	74,6	300	< 13,5	< 47,2	Starke Sublimation
	4	74,6	736	< 20,4	< 77	
	46	68,5	745	—	< 67,7	
	9	62,0	750	—	24,8	
	5	74,6	752	< 17,5	< 69,0	Starke Sublimation
1370	46	68,5	770	—	< 42	

Die oben angeführten Zahlen wurden in ein Diagramm (Fig. 3) eingetragen, welches die Abhängigkeit von Temperatur und Stickstoff-Zersetzungsdruck veranschaulicht. Werden nämlich die Punkte gleichen oder annähernd gleichen Azotierungsgrades verbunden, so ergibt sich ein ganz gutes Kurvenbild. Insbesondere ist die Kurve für ungefähr 78 % gut belegt. Der steile Kurvenverlauf für die hochazotierten Produkte zeigt die starke Beeinflussung des Druckes durch die Temperatur, so daß kleine Abweichungen durchaus innerhalb der Versuchsfehler liegen. Die mit 0 % bezeichnete äußere Kurve wird noch unten besprochen werden.

Ein zweites Diagramm (Fig. 4) gibt eine graphische Darstellung der Abhängigkeit des Stickstoffdruckes von der Konzentration bei konstanter Temperatur ebenfalls unter Benützung der in

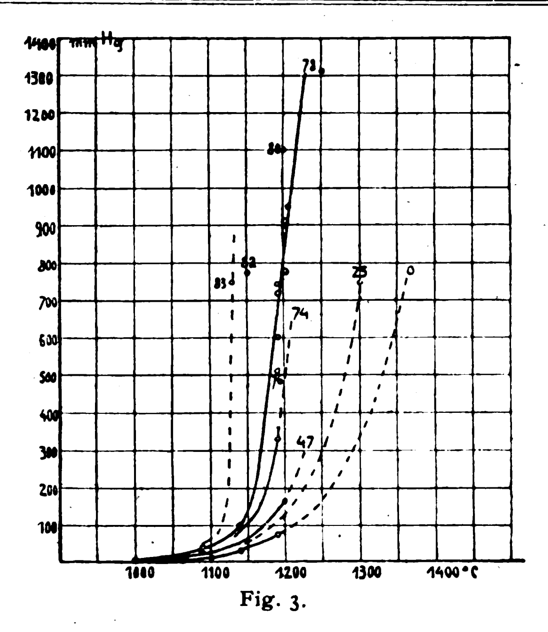


Fig. 3.

Tabelle 6 gegebenen Zahlen, insbesondere für 1200^0. Die Extrapolation auf die Konzentration Null wird ebenfalls unten besprochen werden.

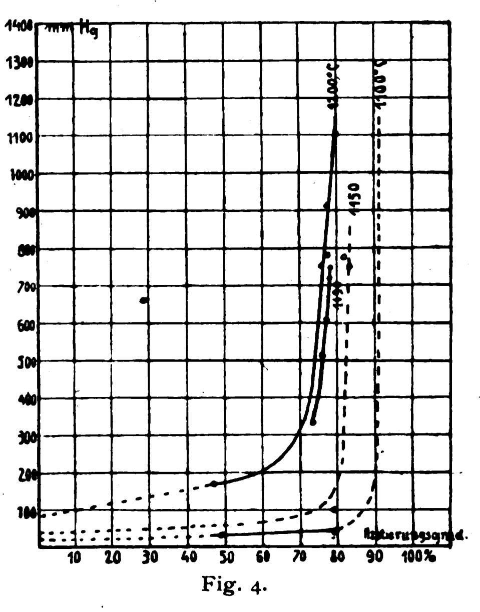


Fig. 4.

Bedenkt man, daß für die vorliegenden Versuche ziemlich verschiedenartiges Carbid (der CaC_2-Gehalt schwankte von 62,0 bis $74,7^0/_0$) verwendet wurde, so muß man mit den aus den verschiedenen Versuchen und in verschiedener Weise gewonnenen Zahlen hinsichtlich der Reproduzierbarkeit eigentlich recht zufrieden sein. Man gewinnt den Eindruck, daß es sich um ein zweifach variantes System handelt, das z. B. bei konstanter Temperatur gegeben ist durch den Stickstoffdruck und den Azotierungsgrad, welch letzterer für nicht zu verschiedenes Carbid annähernd die Konzentration an gebundenem Stickstoff in der Masse vergleichend darstellt.

Phasentheoretisch wäre nach dem Obigen eine Erklärung z. B. in folgender Weise möglich: Zu den Komponenten gemäß der Kalkstickstoff-Reaktionsgleichung (1) ist jedenfalls CaO zuzuzählen, das mit dem $CaCN_2$ eine Schmelze, daher eine homogene Phase bildet. CaC_2 dürfte vielleicht in dieser Schmelze in geringem Maße gelöst sein, doch ist auch fester Bodenkörper vorhanden. Das System hätte somit 4 Komponenten und 4 Phasen: Stickstoff — Gas, $CaCN_2$ — CaO — (CaC_2) — Schmelze, CaC_2 — fest, C — fest, somit zwei Freiheiten.

Die Verhältnisse scheinen aber doch nicht so einfach zu liegen, wie aus den weiteren Beobachtungen folgt.

Zersetzung von kohlenstofffreiem Calciumcyanamid.

Die Frage über das Verhalten von Calciumcyanamid in Abwesenheit von Kohlenstoff lag offen. Diesbezüglich konnten die bisherigen Untersuchungen keine Anhaltspunkte geben. Auf Grund der Sublimations-Erscheinungen war es nur klar, daß kohlenstofffreies Calciumcyanamid unter Bedingungen beständig ist, bei denen in Anwesenheit von Kohlenstoff eine wenigstens teilweise Zersetzung unter Rückbildung von Carbid erfolgt.

Diese Verhältnisse wurden nun näher geprüft. Vorversuche zeigten, daß bei sehr niedrigen Drucken auch aus sublimiertem, kohlenstofffreiem Cyanamid Stickstoff abgegeben, bei Erhöhung des Druckes Stickstoff wieder aufgenommen wird. Bereits oben ist erwähnt, daß reines, kalkfreies Calciumcyanamid bis zu einer Temperatur von 1300^0 nicht schmilzt; die Vorversuche zeigten ferner, daß auch nach der Stickstoffabgabe ein Schmelzen nicht eintritt. Das Zersetzungsprodukt, vermutlich ein Körper der Formal CaC, ist somit bis 1300^0 ebenfalls fest. Einer Reaktionsgleichung

$$CaCN_2 \rightleftarrows CaC \text{ fest} + N_2 \text{Gas} \quad . \; . \; . \quad (5)$$

könnte somit ein einfach varianter Gleichgewichtszustand entsprechen, da es sich um ein System von 2 Komponenten und 3 Phasen handelt.

Reines, durch zweimalige Sublimation gewonnenes ungeschmolzenes Calciumcyanamid mit durchschnittlich $33^0/_0$ Stickstoff ($90 - 95^0/_0$ $CaCN_2$, s. oben) wurde zur Bestimmung des Zersetzungsdruckes im Temperaturgebiet zwischen 1000 und 1200^0 herangezogen; höhere Temperaturen waren zwecks Vermeidung der Sublimations-Erscheinungen ausgeschaltet. Der diesbezügliche Versuch (52) sei in den Einzelheiten wiedergegeben (Tabelle 7):

Es ergibt sich hiernach ein für die einzelnen Temperaturen bestimmter, von beiden Seiten erreichbarer Gleichgewichtsdruck. Die oben besprochene Annahme, daß es sich um ein einfach variantes System handelt, scheint bestätigt. Auch reines, kohlenstofffreies Calciumcyanamid zersetzt sich, und zwar in dem gleichen Temperaturgebiet

wie bei Gegenwart von Kohlenstoff, doch ist das Ausmaß der Zersetzung bzw. der zugehörige Stickstoffdruck bedeutend geringer.

Tabelle 7.

0,141 g resublimiertes Calciumcyanamid (mit 33 % N_2 entspr. 37 cm³ N_2)

Zeit	Temperatur °C	Druck mm Hg		Bemerkung
0^h	18	3		Anstellung des Heizstromes unter andauerndem Saugen mit der Ölpumpe
0^h30	880	3		Abschluß der Saugleitung
0^h50	830	6 → 2,5		Evakuierung u. Abschluß
1^h17	880	6 → 3		dgl.
2^h35	1000	13,5		
2^h50	990	15		Gasentwicklung
3^h	1000	16		
3^h30	1000	18 → 8		Stickstoffentzug
3^h35	1000	→ 76		Stickstoffzufuhr 3,5 ccm
3^h48	1000	75		Druck konstant Dampfdruck unter 8 mm
4^h02	1090	81		
4^h10	1090	83 → 59		Stickstoffentzug
4^h25	1100	61 → 35		dgl.
4^h40	1090	38		
4^h50	1100	38 → 30		dgl.
5^h05	1100	30 → 22		dgl.
5^h10	1100	22 → 16		dgl.
5^h20	1100	17 → 13		dgl.
5^h23	1100	14 → 10		dgl
5^h40	1100	12,5!		
5^h55	**1100**	14	**14**	Dampfdruck 14 mm
6^h14	1140	26		
6^h25	1140	28 → 49		Stickstoffzufuhr
6^h30	1140	46		Absorption
6^h40	1140	45 → 30,5		Stickstoffentzug
6^h55	1140	32,5!		
7^h10	1140	32 → 40		Stickstoffzufuhr
7^h20	1140	40		
7^h30	**1140**	40		Keine Stickstoffaufnahme Dampfdruck 32 mm
7^h40	1190	54		
7^h45	1190	55,5 → 76		Stickstoffzufuhr
7^h50	1190	72!		Absorption!
7^h55	1190	70!		
8^h	1190	69,5 → 93		Stickstoffzufuhr
8^h05	1185	90		Absorption!
8^h20	1190	89 → 100		Stickstoffzufuhr
8^h32	1190	99		
8^h40	1190	99 → 92		Stickstoffentzug
8^h50	1190	91,5		
8^h56	1190	91,5 → 84,5		dgl.
9^h05	1190	85		
9^h10	1190	85 → 80		dgl.
9^h25	1190	80 → 70,5		dgl.
9^h30	1190	71		
9^h45	**1190**	72!		Dampfdruck zwischen 72 u. (80) mm, etwa 73 mm
9^h55	1000	68,5		
10^h05	1000	67 → 6,5		Stickstoffentzug
10^h15	1000	6,5 → 2		dgl.
10^h20	1000	2,5		
10^h27	**1000**	2,5	**2,5**	Dampfdruck 2,5 mm

Der Rückstand im Schiffchen erweist sich nach Öffnung der Apparatur ungeschmolzen. Es hat eine Gewichtsabnahme um 0,037 g stattgefunden, gleichzeitig ist eine entsprechende geringe Sublimatmenge festgestellt.

Die Art der Zersetzung des kohlenstofffreien Cyanamids gestattet die Anwendung der bekannten Näherungsformel für die Gleichgewichtskonstante, somit hier für den Stickstoff-Zersetzungsdruck auf Grund des Nernstschen Wärmesatzes. Aus den gemessenen Drucken ergibt sich dann die Möglichkeit der Berechnung der Wärmetönung der Reaktion nach Gleichung 5, wobei die chemische Konstante für Stickstoff mit 2,6 eingesetzt ist.

$$\log p_{N_2\,(at)} = -\frac{Q}{4{,}571\,T} + 1{,}75 \log T + 2{,}6$$

Wird der Druck in mm Quecksilber ausgedrückt, so folgt

$$\log p_{N_2} = -\frac{Q}{4{,}571\,T} + 1{,}75 \log T + 2{,}6 + 2{,}88 \quad (6)$$

Hieraus folgt für die Wärmetönung der obigen Reaktion im Sinne der $CaCN_2$-Bildung

$$Q = 4{,}571\,T\,(1{,}75 \log T + 5{,}48 - \log p_{N_2}) \quad (7)$$

Werden nun die im Versuch 52 gewonnenen Dampfdruckwerte eingesetzt, so ergeben sich folgende Zahlen:

Tabelle 8.

t	T	p_{N_2} in mm Hg	Q	
1000	1273	(2,5)	(61 160)	
1100	1373	14	61 660	Mittel: **61 390**
1140	1413	32	61 280	
1190	1463	73	61 230	

Die Reaktionsgleichung lautet hiernach:

$$CaC + N_2 = CaCN_2 + 61\,400 \text{ cal} \quad . \quad (8)$$

Als weitere Frage ergab sich nun die Beeinflussung des Dampfdruckes durch die Gegenwart von Stoffen, welche ein Schmelzen des Calciumcyanamids bewirken und dadurch eine Veränderung der Phasenzahl hervorrufen. Tritt z. B. Kalk als dritte Komponente in das System ein, so bildet dieser eine homogene Schmelzphase zumindest mit Calciumcyanamid, vielleicht auch mit dem Zersetzungsprodukt CaC. Es würde dann ein mindest zweifach variantes System vorliegen, somit eine Beeinflussung des Stickstoffdruckes erfolgen. Um dies zu prüfen, wurden andere Versuche angestellt. So wurden z. B. (Vers. 48) Dampfdruckmessungen für sublimiertes Calciumcyanamid mit 29 bis 30 % Stickstoff, somit 10 bis 15 % CaO in der gleichen Weise vorgenommen, wie oben mit reinem Cyanamid.

In einem weiteren Versuch (50) wurde dieses $CaCN_2$-CaO-Gemisch mit 15 % Calciumchlorid versetzt und in gleicher Weise geprüft. Bei diesen Versuchen wurde nach Beendigung der Messungen bei 1000 bis 1200° durch kurze Zeit auf höhere Temperatur erhitzt, wobei infolge Sublimation von Calciumcyanamid eine starke Konzentrationsveränderung in der Schmelze eintrat. Die gewonnenen Zahlen sind in den untenstehenden

Tabellen zusammengestellt. Hierbei sind zwecks Beurteilung der gewonnenen Dampfdruckwerte jene Dampfdruckwerte gegenübergestellt, die sich mit Hilfe der Näherungsgleichung (6) berechnen, wenn die Wärmetönung von 61390 cal eingesetzt wird.

Tabelle 9.

Gehalt der Masse an $CaCN_2$	t °C	T	p_{N_2} in mm Hg gefunden	berechnet
A. $CaCN_2 + 10\%$ CaO (Vers. 48).				
80 bis 85%	1115	1388	23	20
dgl.	1215	1488	97	100
54%	1285	1558	> 200, < 236	278
B. $CaCN_2 + 10\%$ CaO $+ 15\%$ $CaCl_2$ (Vers. 50).				
70 bis 75%	1090	1363	13	13
dgl.	1130	1403	39	26
dgl.	1145	1418	44	33
dgl.	1195	1468	82	74
dgl.	1200	1473	85	80
42%	1290	1563	> 178, < 209	298

Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und den gefundenen Werten ist in beiden Fällen bis zum Temperaturgebiet von ungefähr 1200° eine gute, die Differenzen liegen durchwegs innerhalb der Fehlergrenzen.

Erheblich niedriger sind die gemessenen Werte in der Gegend von 1300°, für welche wegen der erforderlichen raschen Durchführung der Bestimmung nur die unteren und oberen Grenzwerte (nach Stickstoffentzug bzw. nach Stickstoffzufuhr) angegeben erscheinen; die richtigen Zahlen liegen weit näher dem unteren Grenzwert. Bei 1300° war eine merkliche Sublimation eingetreten, die nachträglich aus dem Stickstoffgehalt der zurückgebliebenen Masse sowie aus dem Gewichtsverlust bestimmt werden konnte.

Aus diesen Versuchen würde somit folgen, daß eine Konzentrationsverminderung an $CaCN_2$ bis auf etwa 70% noch geringen Einfluß auf den Zersetzungsdruck übt, wobei allerdings zu beachten ist, daß bei den Temperaturen bis 1200° merkliche Änderungen des Dampfdruckes noch innerhalb der Fehlergrenzen liegen. Jedenfalls ist aber ersichtlich, daß die Konzentrationsabnahme auf 54% $CaCN_2$ (Vers. 48) und weiter auf 42% $CaCN_2$ (Vers. 50) eine erhebliche Erniedrigung des Stickstoffdruckes zur Folge hat, daß somit, wie bereits erwähnt, jetzt kein einfach variantes System mehr vorliegt. (Dies kann durch Dampfdruckerniedrigung für undissoziiertes $CaCN_2$, auch vielleicht durch Löslichkeit von Stickstoff in der Schmelze, erklärt werden.)

Aus den für reines Calciumcyanamid bis 1200° bestimmten Dampfdruckwerten läßt sich nach der Näherungsgleichung (6) berechnen, daß der Zersetzungsdruck den Wert von 760 mm Hg = 1 at bei 1362° C erreicht. Es ist zwar nur ein Zufall, daß diese Temperatur mit dem Caroschen Umkehrungspunkt genau übereinstimmt. Ein gewisser innerer Zusammenhang scheint aber doch zu bestehen.

Reaktionsmechanismus der Kalkstickstoff-Bildung.

Es war weiter zu überlegen, inwieweit ein Zusammenhang zwischen der Zersetzung des kohlenstofffreien Cyanamids und derjenigen in Gegenwart von Kohlenstoff, d. h. der „Kalkstickstoff"-Reaktion besteht.

Die für reines Cyanamid gefundenen, bzw. bis zu einem Druck von 760 mm berechneten Werte sind in das Diagramm Fig. 3 eingetragen; die Kurve ist mit 0% bezeichnet, da sie schon äußerlich als eine Art Grenzkurve erscheint, bzw. mit dem Azotierungsgrad von Kalkstickstoff in Zusammenhang gebracht werden kann, wenn man die Menge an freiem Kohlenstoff in Prozenten der nach Gleichung (1) höchstmöglichen ausdrückt.

Es ist jedoch schon von vornherein bemerkenswert, daß die Zersetzung des „Kalkstickstoffs" offenbar bei der gleichen Temperatur einsetzt, bei der auch das reine Caliumcyanamid einen merklichen Stickstoff-Zersetzungsdruck aufweist, nämlich bei etwa 1000°. Besteht hier ein Zusammenhang, so kann weiter gefolgert werden, daß die Gegenwart von Kohlenstoff die Zersetzung des reinen Cyanamids fördert. Daß sich Cyanamid in Stickstoff-Atmosphäre zersetzt, wenn es in Berührung mit Kohlenstoff über 1100° erhitzt wird, wurde durch besondere Versuche erhärtet, war aber nach allem zu erwarten. Eine Erklärung hierfür ergibt sich unter Hinweis auf die mehrfach beschriebene Tatsache einer Spaltung von Calciumcarbid im Temperaturgebiet um und unter 1100° C. Diese Spaltung erfolgt unter Abscheidung von freiem Kohlenstoff; der Rückstand entwickelt mit Wasser weder Acetylen noch einen anderen Kohlenwasserstoff oder Wasserstoff. Erlwein, Warth, Beutner[1]) halten die Bildung eines „Subcarbids" für möglich, Briner und Kühne[2]) sprechen von einem Zerfall in Ca und 2C, doch läßt sich das Calcium-Metall nicht nachweisen. Die Wahrscheinlichkeit spricht aber dafür, daß es sich wenigstens zum Teil um einen Körper handelt, der dem Zersetzungsprodukt aus $CaCN_2$, somit etwa CaC, gleich oder nahe verwandt ist. CaC_2 ist in dem höheren Temperaturgebiet seiner Bildung aus Kalk und Kohlenstoff, somit mindestens ab 1300° C, wahrscheinlich schon oberhalb 1100°, beständig. Bei Zimmer-Temperatur zerfällt es offenbar nur deswegen nicht oder sehr langsam, weil die Reaktionsgeschwindigkeit dieses Zerfalles hierbei außerordentlich klein ist, wie dies ja bei anderen Verbindungen ebenfalls festgestellt ist.

[1]) G. Erlwein, C. Warth, R. Beutner, Z.El.Ch. **17**, 177 (1911).

[2]) E. Briner und A. Kühne, Journ. du four Electr. 137 (1913); C. r. **156**, 620 (1913).

68



(Vgl. Stickoxyd.) Die Zerfallsgeschwindigkeit wird erst etwa bei Rotglut merklich. Oberhalb etwa 1100^0 tritt dann wieder die Tendenz auf zur Bildung von CaC_2 aus dem hypothetischen Subcarbid und aus Kohlenstoff.

Im Zusammenhange damit, lassen sich die Verhältnisse in der Kalkstickstoff-Masse folgendermaßen erklären: Bei Temperaturen oberhalb 1000^0—1100^0 ist Calciumcyanamid in einem durch die oben beschriebenen Gleichgewichts-Verhältnisse bestimmten Maße gespalten. Der vorhandene freie Kohlenstoff vereinigt sich mit dem entstandenen CaC bis zu einem gewissen Grade zu undissoziiertem CaC_2 und stört hierdurch das Gleichgewicht; dieses wird erst durch erhöhten Stickstoffdruck wieder hergestellt. Es ist verständlich, daß dieser Druck um so größer sein muß, je höher die Temperatur steigt, weil ja auch die Cyanamid-Zersetzung mit steigender Temperatur wächst. Es ist weiterhin eine Abhängigkeit des Zersetzungsdruckes von der Konzentration zu erwarten, da ja auch der Zersetzungsdruck des kohlenstofffreien Calciumcyanamides in Kalkschmelzen bei sinkender Konzentration abnimmt, Die nähere Betrachtung des Kurvenverlaufes, insbesondere der Isothermen (Fig. 4) zeigt aber scheinbar eine Unstimmigkeit. Die Abhängigkeit des Druckes von der Konzentration ist nämlich gerade in jenem Gebiet außerordentlich scharf, in dem sie bei reinem Calciumcyanamid gering ist und umgekehrt (s. oben).

Bei der Carbidrückbildung nach

$$(CaC) + C = CaC_2 \quad . \; . \; . \; . \; . \; (9)$$

liegt eine heterogene Reaktion vor zwischen festen oder flüssigen und festen Phasen, bei der also die Oberfläche der festen Phase bzw. die Diffusionsgeschwindigkeit in der flüssigen Phase von maßgebender Bedeutung sind.

Der für Kalkstickstoff gefundene Zersetzungsdruck wäre als stationärer Zustand zu charakterisieren, der sich durch Übereinanderlagerung des Calciumcyanamid-Gleichgewichtes (8) und der vor allem durch die Oberflächen-Beschaffenheit des festen Kohlenstoffs beeinflußten CaC_2-Bildung bzw. Spaltung (9) ergibt.

Bei niedrigem Azotierungsgrad, d. i. bei geringer Menge ausgeschiedenen Kohlenstoffs, somit geringer Oberfläche dieser festen Phase ist der Einfluß der Carbid-Rückbildung, somit die Störung des Cyanamid-Gleichgewichtes wesentlich geringer als bei hochazotiertem Produkt. Bei höherer Temperatur ist die Diffusionsgeschwindigkeit erhöht, der Einfluß des Kohlenstoffs größer.

Es folgt weiter, daß auch bei gleich azotiertem Produkt je nach der vorhandenen Menge an freiem Kalk, d. h. nach der Art und Grädigkeit des verwendeten Carbids Änderungen eintreten werden. Auch die reaktionsfördernden Zusätze wie Chlorcalcium und Flußspat erniedrigen den Zersetzungsdruck des reinen Cyanamids. Tatsächlich weisen sowohl Versuche von Le Blanc und Eschmann, wie auch die in der vorliegenden Arbeit angestellten Messungen darauf hin, daß die Zugaben von z. B. Chlorcalcium den Zersetzungsdruck erniedrigen oder mit anderen Worten, für bestimmte Temperaturen höhere Azotierungsgrenzen erreichen lassen. (Für die technischen Bedingungen, bei denen sich Überhitzungen nicht immer vermeiden lassen, kann dies eine Rolle spielen.)

Es ist nun weiterhin bemerkenswert, daß die in Fig. 4 gegebenen Isothermen für die Abhängigkeit der Zersetzung von der Konzentration bei ihrer Extrapolation auf die Konzentration Null nicht gegen den Zersetzungsdruck Null hinweisen. Man muß den Kurven keine Gewalt antun, um sie bei Extrapolation auf den Nullpunkt auf die Zersetzungsdrucke für das reine Cyanamid zu bringen. Der wahrscheinliche Verlauf für die niedrigsten Konzentrationen, der sich experimentell schwierig einwandfrei feststellen läßt, dürfte aber doch eine Abbiegung der Kurven gegen Null mit sich bringen, da ja schon oben gezeigt wurde, daß eine Abhängigkeit des Stickstoffdruckes von der Cyanamid-Konzentration in der Schmelze vorliegt.

Für reines Cyanamid besteht, wie erwähnt, bei 1360^0 rechnerisch die Zersetzungsgrenze unter Atmosphärendruck. Wird wie in Fig 5 eine Kurve

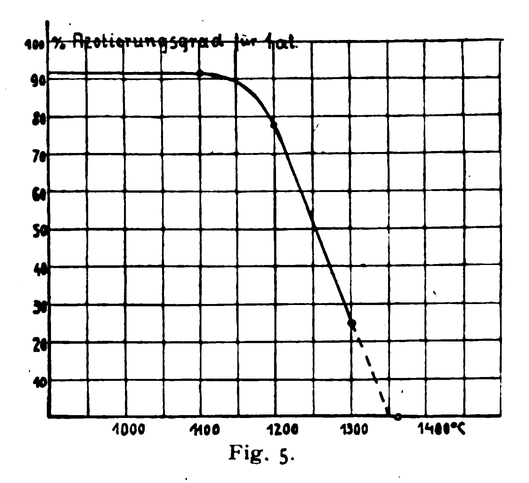


Fig. 5.

der Azotierungsgrenzen für Kalkstickstoff oberhalb 1000^0 konstruiert, so zeigt auch diese einen Verlauf, der bei geradliniger Extrapolation innerhalb der Versuchsfelder gegen eben diese Temperatur hinweist. Auch hier gilt das oben Gesagte, da für die niedrigsten Konzentrationen eine Verringerung des Zersetzungsdruckes, somit ein Abbiegen der Kurve gegen höhere Temperaturen zu erwarten ist. Wenn Rudolfi[1]) eine Azotierung über Carbid nachweisen konnte, das sich bei Temperaturen von etwa 1700^0 aus den Komponenten bildete, so läßt sich dies in der oben erwähnten Weise erklären; doch ist eine derartige


[1]) E. Rudolfi, Z. a. Ch. **54**, 170 (1907).

Annahme nicht unbedingt nötig, da Cyanamid aus dem gebildeten Carbid auch während der Abkühlung entstanden sein kann.

Nach dem Obigen ergeben sich die Bildungsbedingungen für Kalkstickstoff durch das Zusammentreffen der Carbid-Spaltung und der Affinität des hypothetischen Subcarbides zu Stickstoff im selben Temperaturgebiet. Es war nun als Stütze dieser Anschauung von Interesse, daß die günstige Wirkung der Zusätze an Chlorcalcium oder Flußspat für die Kalkstickstoff-Bildung auch in einer Förderung der Carbidspaltung bei den betreffenden niedrigen Temperaturen erklärt werden kann.

Zu diesem Zwecke eigens angestellte Versuche lieferten z. B. folgendes Ergebnis: Feingepulvertes Carbid von 71,8 % CaC_2 wurde im Vakuum (7—5 mm Hg) durch verschiedene Zeiten bei bestimmter Temperatur erhitzt. In gleicher Weise wurde gleiches Carbid unter Zusatz von 10 % Chlorcalcium behandelt. Die Ergebnisse sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich:

Tabelle 10.

Temperatur °C	Dauer der Erhitzung	Zersetzungsgrad in % des ursprüngl. CaC_2	
		ohne Zusatz	mit Zusatz
820	3 Stunden	—	85,5 %
820	5 "	25,6 %	93,3 %
820	10 "	32,3 %	—

Auch **Erlwein, Warth** und **Beutner**[1]) machen ähnliche, hauptsächlich auf Grund von Flußspat-Mischungen gewonnene Angaben. Die Förderung der Carbidspaltung durch die Zusätze ist eine bedeutende. Sie beruht, da es sich ja auch hier um die Reaktion mit mindestens einer festen Phase handelt, im wesentlichen auf der Diffusionsgeschwindigkeit, welche durch die Schmelzpunkt herabdrückende Wirkung insbesondere des Chlorcalciums wesentlich erhöht ist.

Aus all den besprochenen Zusammenhängen zwischen Carbidspaltung und Cyanamidbildung, wie auch aus dem Umstande, daß sich Cyanid niemals in merklichen Mengen nachweisen läßt, folgt nicht mit Notwendigkeit, jedoch mit großer Wahrscheinlichkeit, daß die Kalkstickstoff-Reaktion nicht durch Anlagerung von Stickstoff an das Calciumcarbid und nachträgliche Abspaltung des Kohlenstoffs vor sich geht. Bei der Azotierung von Bariumcarbid haben vor kurzem **Askenasy** und **Grude**[2]) demgegenüber die primäre Bildung von Cyanid wahrscheinlich gemacht.

Die allgemein übliche Darstellung der Kalkstickstoff-Reaktion ergäbe sich hiermit als Bruttogleichung der Einzelreaktionen:

$$\text{A)}\quad CaC_2 = CaC + C$$
$$\text{B)}\quad CaC + N_2 = CaCN_2$$

[1]) Z.El.Ch. **17**, 177 (1911).

[2]) P. **Askenasy** und F. **Grude**, Z.El.Ch. **28**, 130 (1922).

Die Kalkstickstoff-Bildung kann, wie oben dargelegt, bei Vermeidung von Überhitzung so geleitet werden, daß ein Schmelzen nicht eintritt; die Reaktionsgeschwindigkeit ist hierbei klein. Technisch tritt aber Schmelzen fast immer ein, insbesondere bei Anwendung der Zusatzmittel. (Die Masse ist wegen der vorhandenen festen Bestandteile nur teigig.) Der Vorgang der Stickstoff-Aufnahme läßt sich im Sinne der obigen Ausführungen folgendermaßen darlegen:

Die Einwirkung von Stickstoff erfolgt an dem zunächst oberflächlich gespaltenen Carbid und führt hier zur Bildung einer Schmelze von $CaCN_2$ — CaC — CaO — (CaX_2), in der vielleicht auch teilweise CaC_2 gelöst ist; daneben liegen CaC_2, sowie C als feste Bodenkörper vor. Unter Stickstoff von Atmosphärendruck und bei Temperaturen bis zu 1150°, höchstens 1200° C, ist die Konzentration an CaC verschwindend klein. Das Vorschreiten der Reaktion ins Innere erfolgt in der Schmelze durch Stickstoff-Abgabe aus dem Cyanamid an CaC, das sich aus CaC_2 gebildet hat; die Nachsättigung geschieht von außen durch gasförmigen Stickstoff. Die Geschwindigkeit der Stickstoff-Aufnahme ist somit bestimmt durch die Diffusionsgeschwindigkeit des als gelöstes Cyanamid in der Masse enthaltenen Stickstoffs. Hiermit erklärt sich die äußerliche Förderung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die schmelzpunkterniedrigenden Zusätze, weil diese die Diffusion erleichtern. Es erklärt sich aber auch die bei verschiedenen technischen Verfahren verwertete Tatsache, daß eine vollständige Durchazotierung auch verhältnismäßig großer Carbid-Massen in befriedigender Weise erreichbar ist, obwohl die mechanischen Bedingungen für den Eintritt von gasförmigem Stickstoff ins Innere dieser Massen ungünstig liegen. Die Zusatzmittel bewirken, daß die Reaktion statt erst bei etwa 1000° schon bei 700 bis 900° C einsetzt; der zulässigen, die Diffusions- daher auch Reaktions-Geschwindigkeit fördernden Überhitzung ist ein weit größerer Spielraum gegeben.

Wärmetönung der Kalkstickstoff-Reaktion.

Nach allem Bisherigen ist klar, daß eine Berechnung der Wärmetönung der Kalkstickstoff-Reaktion auf Grund von Zersetzungsdrucken des „Kalkstickstoffs" unstatthaft ist. Theoretisch einwandfrei erscheint jedoch die oben durchgeführte annähernde Berechnung der Wärmetönung für die Calciumcyanamid-Bildung aus einem Subcarbid in Abwesenheit von Kohlenstoff. Hierbei ergab sich ein Wert von 61400 cal. **Dolch** findet in seiner eingangs erwähnten Arbeit für „Kalkstickstoff" eine Zahl, die um 2700 cal niedriger liegt. Die geringe Größe der Differenz und deren Richtung erklären sich daraus, daß die aus den Messungen von **Thompson** und **Lombard**[1]) herangezogenen

[1]) M. de Kay **Thompson** u. R. H. **Lombard**, Met. a. Chem. Eng. **8**, 617 u. 682 (1910).



Stickstoffdrucke über Kalkstickstoff — zufälligerweise — nicht viel höher sind als die Werte für reines Cyanamid gemäß vorliegender Arbeit.

Nunmehr würde sich die Möglichkeit bieten, die Wärmetönung der Kalkstickstoff-Reaktion zu berechnen, wenn die Wärmetönung der Carbid-Spaltung bekannt wäre. Denn selbst wenn die Kalkstickstoff-Bildung nicht, wie oben angenommen, über ein Subcarbid verläuft, so ist ja doch die Wärmetönung des Gesamt-Prozesses vom Weg unabhängig.

Die Carbid-Spaltung verschiebt sich allem Anscheine nach mit sinkender Temperatur im Sinne der Gleichung A) von links nach rechts. Sie erfolgt somit nach dem allgemeinen Le Chatelierschen Prinzip unter Wärme-Entwicklung. Alle Überlegungen führen dazu, daß diese Wärmeentwicklung höchstwahrscheinlich verhältnismäßig geringfügig sein dürfte. Es ist ja auch die Bildungswärme des Calciumcarbids, CaC_2, keine sehr große, sie beträgt, auf Grund der allerdings nicht ganz sicheren Zahl von De Forcrand[1]) für Bildung aus Diamant — 7250 cal, für Bildung aus Graphit somit — 6250 cal. Daß sich der Kohlenstoff bei der Kalkstickstoff-Bildung hauptsächlich in graphitischer Form ausscheidet, ist bekannt[2]).

Vermutlich wird es sich somit bei der Carbid-Spaltung unter Abscheidung von Graphit um eine Wärmetönung von höchstens wenigen Tausend cal handeln; diese ist derjenigen für die Cyanamid-Zersetzung zuzuzählen. Bedenkt man, daß für die Berechnung der letzteren Ziffer der Nernstsche Wärmesatz nur in Form der Näherungs-Gleichung herangezogen wurde, die Genauigkeit daher auch keine sehr große ist, so kann geschlossen werden:

Die Gesamt-Wärmetönung der Kalkstickstoff-Bildung nach der Brutto-Reaktion ist um ein Geringes größer als 61400 cal, wobei die Differenz vermutlich innerhalb der für diesen Wert geltenden Fehlergrenzen liegt.

Zusammenfassung.

1. Die Zersetzung von Kalkstickstoff, die oberhalb der Temperatur von 1100° C einsetzt, ist durch die Temperatur allein nicht eindeutig bestimmt; dies entspricht den seinerzeitigen Untersuchungen von Le Blanc und Eschmann, nicht jenen von Thompson und Lombard.

2. Oberhalb 1200° C, stärker bei 1300° erfolgt Sublimation von $CaCN_2$. Bei 1300° läßt sich ferner eine Nachbildung von CaC_2 in der Masse nachweisen aus dem bei der Kalkstickstoff-Reaktion abgeschiedenen freien Kohlenstoff und dem aus dem Carbid stammenden Kalk. Das hierbei gebildete Kohlenoxyd zersetzt das anfangs rein abgeschiedene sublimierte Cyanamid teils unter Bildung von CaO und Abscheidung von C, teils unter Bildung von CaC_2.

3. Reines $CaCN_2$ sublimiert bei 1300° C ohne zu schmelzen; Zusatz von ungefähr 10% CaO drückt den Schmelzpunkt auf 1200° herab, Zusatz von weiteren, z. B. 15% $CaCl_2$, auf 850—900° C.

4. Kohlenstoff-freies $CaCN_2$ zersetzt sich oberhalb 1000° unter Abgabe von Stickstoff vermutlich nach der Gleichung:

$$\text{A)}\quad CaC + N_2 \rightleftarrows CaCN_2.$$

Für zusatzfreies, reines $CaCN_2$ lassen sich reproduzierbar Zersetzungsdrucke ermitteln, die durch die Temperatur bestimmt sind.

Zusätze beeinflussen diese Drucke bis zu 1200° C nicht merklich; hingegen führt die oberhalb dieser Temperatur durch Sublimation von $CaCN_2$ bewirkte starke Konzentrations-Verringerung zur Erniedrigung des Zersetzungsdruckes.

5. Die Zersetzung des kohlenstofffreien $CaCN_2$ erfolgt im gleichen Temperaturgebiet, jedoch mit weit kleineren Stickstoffdrucken, als im Gemisch mit Kohlenstoff, d. h. im „Kalkstickstoff". Die Anwesenheit von freiem C erhöht somit den Zersetzungsdruck, wahrscheinlich unter dem Einfluß einer Reaktion

$$\text{B)}\quad CaC_2 \rightleftarrows CaC + C,$$

die unterhalb 1100° im Sinne der CaC_2-Spaltung, oberhalb dieser Temperatur im Sinne der Bildung verläuft. Es handelt sich um eine heterogene Reaktion, deren Ablauf durch die Oberflächenbeschaffenheit der festen Phasen bzw. die Diffusionsgeschwindigkeit bestimmt ist.

6. Die Kalkstickstoff-Reaktion in der Form

$$CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C$$

läßt sich als Bruttogleichung der Einzelreaktionen B) und A) darstellen. Eine primäre Bildung von Cyanid ist unwahrscheinlich.

7. Die Wärmetönung der $CaCN_2$-Bildung nach Gleichung A) wurde auf Grund des Nernstschen Wärmesatzes zu 61400 cal berechnet. Die Wärmetönung der „Kalkstickstoff"-Reaktion dürfte von diesem Wert nicht wesentlich abweichen, vermutlich etwas höher liegen.

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit war mit Mitteln der Bosnischen Elektrizitäts-A.G. WIEN bereits in den Jahren 1912—1914 durchgeführt worden; die Versuche wurden im elektro-chemischen Laboratorium der Staatsgewerbeschule chem.-techn. Richtung Wien XVII, begonnen, im Versuchslaboratorium der B.E.A.G. in Oberwaltersdorf bei Wien fortgesetzt und durch den Kriegsausbruch etwas vorzeitig beendet. Ganz besonders hatte ich hierbei Herrn Dir. I. Heß, derzeit München, für sein förderndes Interesse zu danken.

Wien u. Ruše (Jugoslavien), im April 1922.

[1]) De Forcrand, C. r. **120**, 682, 1215 (1895).
[2]) A. Remelé u. B. Rassow, Z. Ang. **33**, 139 (1920).

DAS REIBEN DER GEFÄSSWAND MIT DEM GLASSTABE.

(Bemerkung zu der Erwiderung des Herrn Fricke.)

Von *L. Dede*.

Leider zwingt mich die Erwiderung (diese Ztschr. 1922, S. 365) des Herrn Fricke, nochmals zu dieser Angelegenheit Stellung zu nehmen.

Zunächst möchte ich feststellen, daß die von Herrn Fricke aufgestellte Behauptung, er habe mir seine Beobachtungen bereits vor etwa $^3/_4$ Jahren erzählt, unzutreffend ist. Ich habe erst aus der Veröffentlichung davon Kenntnis erhalten. Ich würde im anderen Falle ihn darauf aufmerksam gemacht haben, daß bei der Härte und der Sprödigkeit des Materials es selbstverständlich ist, daß man durch geeignetes Reiben eine Glassuspension erhalten kann, die sich erst im Verlaufe mehrerer Stunden zu Boden setzt.

Im übrigen danke ich Herrn Fricke für seine ausführliche, mir zwar nichts Neues sagende Belehrung, deren Gegenstand aber mit seiner ersten Veröffentlichung zu dieser Frage nichts zu tun hat. In dieser behauptet Herr Fricke über die Ursache der eingeleiteten Kristallisation wörtlich: ... „sondern (daß) vielmehr durch das Reiben sich vom Glase feine Teile loslösen, die dann in bekannter Art als Kristallisations- (resp. u. U. Koagulations-) keime wirken, kann man in einfacher Weise demonstrieren."

Herr Fricke bleibt uns aber diesen Demonstrationsversuch schuldig. Gegen diese seine durch nichts bewiesene Behauptung habe ich mich in meiner Bemerkung gewandt und insbesondere meine dabei geschilderten Versuche entgegengehalten. Ich möchte nochmals hervorheben, daß dort, wo die Glassuspension vorhanden war (Versuch 2), die Kristallisation ausblieb, während dort, wo sie nicht vorhanden war (Versuch 1), das Reiben mit dem Gummiwischer — dessen Anwendungszweck Herr Fricke offenbar gar nicht verstanden hat — die Kristallisation einleitete. Für diese Versuche eignete sich das $MgNH_4PO_4$ besonders deswegen, weil in bequemer Weise die Bedingungen zur Fällung durch NH_3-Zusatz erst geschaffen werden, nachdem kurz vorher die Glassuspension erzeugt wurde — besser als viele andere erheblich schwerer kristallisierende Stoffe.

Diese mit seinen Behauptungen im Widerspruch stehenden Tatsachen kann Herr Fricke auch durch Humor nicht aus der Welt schaffen und er würde sich selbst von der Unhaltbarkeit seiner Auffassung überzeugen, wenn er sich die Zeit nähme, seine am grünen Tisch erdachten Publikationen experimentell nachzuprüfen.

Herr Fricke gibt ja selbst zu, „daß auch der Gummi oberflächenelektrische Erscheinungen, wenn auch kaum eine Suspension hervorzubringen vermag". Das ist ja gerade das, was ich Herrn Fricke als unvereinbar mit den Behauptungen seiner ersten Veröffentlichung entgegenhalte.

Ein weiterer Irrtum des Herrn Fricke liegt darin, daß er die für Suspensionen gültigen Gesetze auf Lösungen anwendet, die keine Suspensionen enthalten; ich kann ihm daher nur empfehlen, sich selbst etwas mehr mit den grundlegenden Arbeiten zu befassen, vor allen Dingen aber sie nur dort anzuwenden, wo sie anwendbar sind. Vielleicht findet Herr Fricke dabei auch Zeit, sich über die Elemente der klassischen experimentellen Elektrostatik zu unterrichten, damit ihm schon bekannte Dinge nicht so „sonderbar" erscheinen.

Bad Nauheim, Hessisches Institut für Quellenforschung, den 7. Oktober 1922.

DAS ELEKTROMOTORISCHE VERHALTEN DES ALUMINIUMS.

Antwort auf die Erwiderung des Herrn A. Günther-Schulze[1]).

Von *A. Smits*.

Mit Genehmigung der Schriftleitung, die die Diskussion in dieser Angelegenheit schon geschlossen hat, ergreife ich noch einmal das Wort, um einige Mißverständnisse zu beseitigen.

Herr Günther-Schulze hat ganz recht, wenn er sagt, daß seine Hypothese in meiner Veröffentlichung „The Electromotive Behaviour of Aluminium"[2]) nicht genau wiedergegeben ist. Ich will nicht darauf eingehen, wie diese Ungenauigkeit zustande gekommen ist, doch lege ich Wert darauf, hier zu erklären, daß, obwohl sie leider auch in mein Buch „Die Theorie der Allotropie" unverändert übergegangen ist, die von mir als unbefriedigend erachtete Hypothese diejenige ist und in der Form vorliegt, wie Herr G. sie selber gegeben hat, und wie sie auch von mir in meiner Erwiderung angeführt worden ist[3]).

Auch wünsche ich hier ausdrücklich zu betonen, daß ich die vielen ausführlichen Arbeiten des Herrn G. über die Ventilwirkung im allgemeinen zwar sehr schätze, jedoch daß meine Beschwerden sich gegen seine Theorie richten. Wenn Herr G. die Meinung ausspricht, daß seine Theorie unwidersprochen geblieben ist, so erinnere ich ihn an seine Diskussion mit Herrn Le Blanc[4]), bei welcher Gelegenheit dieser recht deutlich be-

[1]) Diese Antwort ist durch viele Beschäftigungen sehr verzögert.

[2]) Kon. Amst. **22**, 876 (1920).

[3]) Z. El. Ch. **27**, 523 (1921).

[4]) Z. El. Ch. **20**, 592 (1914).



tonte, daß die von Herrn G. gegebene Erklärung ihm nicht plausibel erscheine.

Meine Betrachtungen über die elektromotorischen Gleichgewichte führten mich automatisch aus verschiedenen Gründen prinzipiell zu der Möglichkeit einer Art Ventilwirkung, und einen dieser Gründe gab ich nur in sehr kurzen Zügen an.

Für eine breitere Behandlung wäre es absolut erforderlich gewesen, tiefer auf die Erscheinung der Überspannung einzugehen, und ich erkenne jetzt, daß es besser gewesen wäre, wenn ich diesen Weg gewählt hätte. Es ist deutlich, daß, obwohl meine Betrachtungen zu der Möglichkeit einer Art Ventilwirkung führen, ich doch nicht der Meinung bin, daß jede beobachtete Ventilwirkung sich auf diese Weise erklären lassen muß. Man kann es aber versuchen, und wenn es nicht gelingt, läßt sich daraus m. E. schließen, daß unter den besonderen Umständen, unter denen die beobachtete Ventilwirkung auftritt, noch andere Faktoren wirksam sind, die nicht betrachtet wurden und schließlich die beobachtete Erscheinung der Ventilwirkung größtenteils beherrschen. Obwohl meine kurzen Angaben Herrn G. schon veranlaßten, seine Beschwerde zu äußern, will ich meine Auseinandersetzungen über die Ventilwirkung in Zusammenhang mit einigen laufenden Untersuchungen betreffend die Polarisationserscheinungen bei niedrigen Spannungen noch etwas verschieben.

Auch in meiner letzten Antwort habe ich absichtlich noch nicht über die Ventilwirkung gesprochen; wohl aber über die anodische Polarisation bei niedrigen Spannungen.

Herr G. übersah dieses und meinte eine neue Hypothese von mir zu entdecken. Der Einfluß des Wasserstoffes wurde von mir natürlich nicht erwähnt, weil von einer Umkehrung des Stromes nicht die Rede war.

Der Teil der Hypothese des Herrn G., der sich mit dem isolierenden Oxydhäutchen von molekularer Dicke auf poliertem Aluminium beschäftigt, kann schon besprochen werden, weil die Versuche, die zur Prüfung dieses Teiles angestellt werden, vollkommen eindeutige Resultate lieferten.

Diese Versuche zeigten, daß ein isolierendes Häutchen auf poliertem oder geätztem Aluminium nicht besteht, denn wenn ein solches da wäre, müßte es durchlässig für Elektronen sein. Diesen Teil der Hypothese von Herrn G. fand ich also nicht bestätigt.

Ohne dazu einigermaßen berechtigt zu sein, setzt nun Herr G. in seiner Antwort einfach voraus, daß ich mich bei meinen Versuchen eines Elektrometers statt eines Voltmeters bediente; dann wäre nämlich die Schwierigkeit beseitigt, weil dann der Potentialausgleich rein elektrostatisch erfolgte. Unglücklicherweise hat Herr G. hier aber gefehlt, denn bei meinen Versuchen wurde niemals ein Elektrometer, sondern immer ein Millivoltmeter (mit 100 Ohm Widerstand) verwandt!

Es steht denn auch völlig fest, daß, wenn man einen in einem Glasrohr eingekitteten polierten oder geätzten Aluminiumstab durch eine nicht angesäuerte Lösung von $Al_2(SO_4)_3$ in eine Quecksilberschicht hineinführt, der Aluminiumstab augenblicklich das Quecksilberpotential zeigt (gemessen mittels eines Millivoltmessers) und daß bei vorsichtigem, richtigem Arbeiten nach dem Herausnehmen des Aluminiumstabes, Waschen und Trocknen (mit Wasser, Alkohol, Äther) sich an der Luft keine Oxydbäumchen auf dem Aluminium bilden. Ich wiederhole es hier nachdrücklich, daß wenn Herr G. unter diesen Umständen wohl Oxydbäumchen erhält, dieses nur dem unrichtigen Arbeiten zu verdanken ist. Die Ergebnisse seiner Kapazitätsmessungen müssen dann auch ohne Zweifel anderen Ursachen zuzuschreiben sein.

Ich bitte Herrn G., die Eintauchversuche, die von mir beschrieben worden sind, mehrere Male zu wiederholen, dann wird er ohne Zweifel dieselben Resultate erhalten wie ich, denn hier kann kein Beobachtungsunterschied bestehen. Wenn wir in bezug auf diesen äußerst einfachen Versuch nicht vollkommen einverstanden sind, ist es hoffnungslos, einander jemals auf dem Gebiete der Ventilwirkung näherzukommen.

Es handelt sich hier um eine Sache, die viel wichtiger ist als Herr G. dies ausgesprochen hat. Er glaubt sie mit der Behauptung abtun zu können, daß ich inzwischen sollte bemerkt haben, meine Ergebnisse sprächen weder für noch gegen eine Oxydhaut. — Das ist aber vollkommen unrichtig! Ich schrieb „von diesem neuen Standpunkte, d. h. ausgehend von der Annahme, daß ein Oxydhäutchen von molekularer Dicke die Elektronen durchläßt, sprechen die erhaltenen Resultate also nicht für (!) aber auch nicht gegen (!) die Annahme eines Oxydhäutchens".

Ich wundere mich sehr, daß Herr G. hier meine Auffassungen nicht genau wiedergegeben hat, denn eben hier ist das wichtig, weil Herr G. die Durchlässigkeit eines Oxydhäutchens von molekularer Dicke für Elektronen in Abrede stellt. — Ich bin anderer Meinung und darauf fußte meine Behauptung, daß die Ergebnisse weder für noch gegen die Annahme eines Oxydhäutchens zu sprechen brauchen. Herr G. aber sagt, daß es zur Erreichung eines Kontaktes zwischen Al und Hg erforderlich ist, daß das Oxydhäutchen durchgeschlagen wird, was sich durch die nachherige Bildung von Oxydbäumchen beweisen lasse.

Von diesem Standpunkt des Herrn G. aus sind die genannten Ergebnisse aber entscheidend, weil sie sagen, daß ein solches Häutchen nicht besteht.

Für das Ausbleiben von Oxydbäumchen, un-

geachtet elektrische Ströme unterhalb einer gewissen Stromstärke durch die trockne Berührungsstelle Al-Hg geleitet worden waren, versucht Herr G. sich zu retten mit der nicht besonders überzeugenden Bemerkung, daß man hier keine Oxydbäumchen beobachtet, weil sie sich, ihrer Kleinheit wegen, der Wahrnehmung entziehen!

Nun können wir erwarten, daß Herr G. konsequent sein wird und also auch behaupten wird, daß, weil ich bei den soeben besprochenen Eintauchversuchen keine Oxydbäumchen erhielt, bei mir unsichtbare, jedoch bei ihm deutlich sichtbare Oxydbäumchen emporwachsen. Weil aber die Oxydbäumchen auch in Amsterdam, aber nur beim unrichtigen Arbeiten ebenfalls recht sichtbar und ordentlich auftreten, scheint der von mir gezogene Schluß beweisend zu sein[1]).

Auch in einem anderen Punkte wundert mich die Antwort des Herrn G. sehr. Aus meinen Auseinandersetzungen ist es doch vollkommen klar, unter welchen Umständen gefunden worden ist, daß das Auftreten von Oxydbäumchen durch Druck herbeigeführt werden kann, nämlich bei mit Al-Lösung befeuchtetem Al und Hg. — Statt dieses zu kontrollieren, macht Herr G. Versuche mit einem trocknen Al-Stab und trocknem Quecksilber! Es ist doch bekannt, daß, wenn diese Körper trocken sind, die Amalgation schwieriger stattfindet.

Schließlich muß ich noch erwähnen, daß Herr G. mir brieflich mitteilte, daß eine Spur Eisen im Aluminium die Bildung einer lückenlosen isolierenden Oxydschicht vielleicht verhindern kann, und daß das reinste in der Reichsanstalt verwandte Aluminium noch merkliche Spuren von Eisen enthält.

Hierauf ist zu bemerken, daß ich das reinste Aluminium von de Haehn, von Kahlbaum und von Merck verwandte, vor und nach dem Kriege bezogen, und immer mit vollkommen demselben Ergebnis[2]). Es ist daher nicht anzunehmen, daß der Unterschied unserer Ergebnisse den geringen Spuren von Eisen zuzuschreiben ist. Dazu kommt noch, daß selbst viel weniger reines Aluminium die Ventilwirkung zeigt. Würden also die Spuren Eisen die Bildung einer lückenlosen isolierenden Oxydschicht verhindern, so würde dieses beweisen, daß diese Oxydschicht noch niemals bestanden hat und auch für das Zustandekommen der Ventilwirkung nicht nötig ist. Der äußerst geringe Eisengehalt kann also auch keine Rettung bringen.

Um das elektromotorische Verhalten des Aluminiums bei höheren Spannungen erklären zu können, ist es m. E. notwendig, es erst bei niedrigen Spannungen zu verstehen, weil das Al selber sich bei höheren Spannungen qualitativ sicherlich nicht anders verhält. Es können aber natürlich Nebenerscheinungen auftreten, die schließlich Haupterscheinungen werden, doch das können wir heute noch gar nicht beurteilen[1]).

Amsterdam, August 1922, Laboratorium für allgemeine und anorgan. Chemie der Universität.

(Eingelaufen: 15. Oktober 1922.)

Erwiderung.

Die Schriftleitung hat mir eine Korrektur der vorstehenden Antwort des Herrn Smits gesandt. Ich halte meine Theorie in vollem Umfange aufrecht und bin nach wie vor überzeugt, daß Aluminium stets von einer lückenlosen Oxydschicht mindestens molekularer Dicke bedeckt ist. Eine weitere Diskussion über die Frage, die auf eine dauernde Wiederholung der beiderseitigen Standpunkte hinauslaufen würde erachte ich jedoch für unfruchtbar und lasse deshalb Herrn Smits mit seinen vorstehenden Ausführungen gern das letzte Wort, bis neue umfassende experimentelle Untersuchungen vorliegen.

A. Günther-Schulze.

[1]) Merkwürdig ist es auch, daß, obwohl diese Versuche von Herrn G. selbst zum ersten Male in die Diskussion gebracht wurden, er jetzt schreibt: „Ich vermag durchaus nicht einzusehen, was diese selbstverständliche Tatsache mit der Frage der Oxydhaut zu tun hat!" Herr G. vergißt hier, daß man aus diesen Tatsachen auch schließen kann, daß ein elektrischer Strom oberhalb einer gewissen Stromdichte die Aktivierung durch Quecksilber bewirken kann. —

[2]) Das Aluminium enthielt nur Spuren von Eisen, und weil vollkommen eisenfreies Al noch nicht erhalten worden ist, beziehen sich alle Ergebnisse, die in der Literatur bezüglich der Ventilwirkung vorkommen, auf Al mit Spuren Eisen. Wir haben absichtlich einerseits durch Einreiben mit Eisenpulver den Eisengehalt an der Oberfläche erhöht, anderseits durch Ätzen mit verschiedenen Ätzmitteln den Eisengehalt an der Oberfläche geändert, ohne jemals ein abweichendes Ergebnis zu erhalten.

[1]) An anderer Stelle wird bald eine ausführliche Abhandlung über das elektromotorische Verhalten von Magnesium und Aluminium erscheinen.

ÜBER LUMINESCENZCENTRA UND ÄNDERUNGEN DES GASDRUCKES BEI ELEKTRISCHEN ENTLADUNGEN IN SPEKTRALRÖHREN[1]). I.

Von *Dr. Ir. L. Hamburger.*

1. Einleitung.

Anfang Juli 1917[2]) haben wir über die Ergebnisse einiger Beobachtungen berichtet, durch welche unter anderem festgestellt wurde, daß beim Durchgang elektrischer Entladungen durch eine Spektralröhre Änderungen des Gasdruckes an der Anode und an der Kathode auftreten können.

Diese verdanken ihre Entstehung der Verschiedenheit der Eigenschaften von positiven und

[1]) Zuerst erschienen in Versl. Kon. Ak. v. Wetensch. **28**, 1168 bis 1185 (1920).

[2]) L. Hamburger, Diss. Delft. Juli 1917, Proceedings Kon. Ak. v. Wetenschappen **20**, 1043 (1917). Auszug: Z.Phot. **18**, 1 bis 44 (1918).

negativen Ionen. Der zwischen beiden Arten von Ionen bestehende Unterschied hat jedoch, wie bereits J. Stark[1]) bemerkt hat, zwei Wirkungen zur Folge:

a) das Auftreten der mit dem elektrischen Wind — allgemein gesprochen der Elektrostriktion — verwandten Erscheinungen;

b) Massentransport durch den elektrischen Strom.

Es ist das Ziel dieser Abhandlung, unter anderem auch der Frage nachzugehen, welche dieser beiden Wirkungen, zwischen denen ein Zusammenhang besteht, da sie beide auf den Unterschied der Eigenschaften der Ionen zurückzuführen sind, den größten Anteil an den beobachteten Veränderungen des Gasdruckes besitzt. Im Zusammenhang hiermit soll auch den Zentren der Elektrolumineszenz einige Aufmerksamkeit geschenkt werden.

2. Elektrostriktion.

Bereits der niederländische Forscher D. Bos[2]) hat hierüber eine ausführliche Untersuchung gemacht.

Er kommt für Gase zu so geringen Volumen- und Druckänderungen (vgl. l. c. S. 92 ff.), daß sich mit Deutlichkeit ergibt, daß die von uns festgestellten Druckwirkungen — 30 % und mehr des Gesamtdruckes — nicht merkbar unmittelbar durch die Elektrostriktion hervorgerufen sein konnten.

Bei Entladungen durch eine Spektralröhre kann man die mit der Elektrostriktion verwandten Erscheinungsn des elektrischen Windes auffassen als eine Folge der Reibung der Ionen und der neutralen Gasmolekeln. Es ist klar, daß der elektrische Druck um so größer sein wird, je größer die Verschiedenheit der Eigenschaften der positiven und negativen Ionen ist. Wie wir bereits bemerkten, ist dieser elektrische Druck von einer ganz anderen Größenordnung als die von uns festgestellten Veränderungen des Gasdruckes.

3. Massentransport durch den elektrischen Strom.

Durch die an den Elektroden stattfindende Entladung der Ionen tritt indessen ein Zustand ein, den man als eine Steigerung (Akkumulation) des obenbeschriebenen betrachten kann.

Der vorhandene Unterschied der Eigenschaften der entgegengesetzt geladenen Ionen wird doch in gewissem Maße sein Abbild finden in dem Unterschied der aus ihnen bei der Entladung an den Elektroden sich bildenden Gasmolekeln. Wenn auch der unmittelbare Einfluß der Verschiedenheit der Ionen auf den Gasdruck gering ist, so nimmt doch der zu erwartende Einfluß auf den Gasdruck eine ganz andere Größe an, wenn man im Auge behält, daß die elektrisch geladenen Teilchen sich fortdauernd dem Ionenzustande entziehen. Diese Akkumulation, die auf derselben ursprünglichen Grundlage beruht, wie der elektrische Wind, führt zu der viel stärker sich äußernden Wirkung: Massentransport durch den elektrischen Strom.

Im allgemeinen wird durch die an den Elektroden stattfindende Entladung der Ionen an der Kathode eine andere Zahl von Gasmolekeln entstehen als an der Anode.

Hierdurch würde eine auf die Dauer stets zunehmender Druckunterschied zwischen den beiden Teilen des Entladungsgefäßes eintreten, wenn nicht ein anderer sich diesem widersetzender Einfluß sich geltend machte. Ganz offenbar werden die Gasmolekeln, wenn durch das Anlegen des elektrischen Feldes ein Druckunterschied sich zeigt, gegen diesen einen Widerstand leisten und durch Diffusion im entgegengesetzten Sinne darnach trachten, den Druckunterschied aufzuheben. Der so entstehende Druckabfall entspricht also einem stationärem Zustande, bei dem ebensoviel Molekeln durch Diffusion in die Strombahn zurückgebracht werden, wie neue — in Ionenform — durch den elektrischen Strom nach den Elektroden geführt werden.

Bereits J. Stark (l. c.) hat einige vorläufige Berechnungen hierüber angestellt, Da damals jedoch die Strömungsgesetze für sehr verdünnte Gase noch nicht entwickelt waren, so stehen diese Berechnungen auf sehr schwachen Füßen. So nimmt er ziemlich willkürlich an, daß nach 10 Sekunden die Diffusion sich mit dem durch den Strom hervorgerufenen Massentransport ins Gleichgewicht gesetzt habe. Bereits A. Wehnelt und J. Frank[1]) suchten ihren Rechnungen eine festere Grundlage zu geben. Bei ihren Versuchen, sowie bei denen von Stark, waren jedoch die Bedingungen, unter denen die Messungen ausgeführt wurden, so gewählt, daß die Träger der negativen Elektrizität nur in Form von Elektronen vorhanden waren. Im folgenden wollen wir die zu betrachtenden Fälle über ein weiteres Gebiet erstrecken. Zunächst soll aber untersucht werden, unter welchen Bedingungen bei unseren Messungen die oben erwähnte Diffusion stattfinden konnte, wobei wir vorläufig annehmen, daß der in so beträchtlichem Umfang „elektrisierte" Zustand des Gases die Diffusionsgesetze nicht beeinflußt.

4. Diffusion.

Bei der mathematischen Behandlung dieses Problems müssen wir beachten, daß wir bei unseren Versuchen im Geißlerrohr mit einer verdünnten Gasatmosphäre zu tun haben, während Kathoden- und Anodenraum, zwischen denen der Druckunterschied auftritt, durch ein Kapillarrohr voneinander getrennt sind. Überdies muß ein

[1]) J. Stark, Boltzmann-Festschrift 1904.
[2]) Diss. Groningen 1880.

[1]) Ver.Ph. **12**, 444 (1910).



Unterschied gemacht werden zwischen den Fällen, wo die freie Weglänge der Gasteilchen mit den Abmessungen der Kapillare vergleichbar ist, und den Fällen, wo das nicht zutrifft.

Für Luft bei Zimmertemperatur und bei einem Druck von p Baryes[1]) beträgt die freie Weglänge $\lambda = 8{,}67/p$ cm. Haben wir z. B. einen Gasdruck von 0,1 mm Hg = 133 Baryes, dann ist

$$\lambda = \frac{86}{133} = 0{,}65 \text{ mm}.$$

I. Langmuir[2]) hat abgeleitet, daß die Gleichungen für die Strömungsgeschwindigkeiten von Gasen in Röhren, deren Durchmesser nicht mehr als $2^1/_3$-mal so groß ist wie die freie Weglänge der Gasteilchen, praktisch dieselben sind wie die, wenn die freie Weglänge der Molekeln groß ist gegenüber dem Röhrendurchmesser.

Es ist nun die Frage, ob bei den in meiner Dissertation beschriebenen Versuchen solche Bedingungen herrschten, daß stets die freie Weglänge der Molekeln größer war als der durch $^5/_2$ geteilte Kapillarendurchmesser.

Die Druckwirkungen sind von uns noch bei einem Gasdruck von 0,087 mm festgestellt worden. Bei Zimmertemperatur ist dann:

$$\lambda = 0{,}65 \frac{100}{87} = 0{,}74 \text{ mm},$$

was ungefähr $^2/_5$ des Kapillarendurchmessers des gebrauchten Entladungsrohres ist.

In Wirklichkeit befindet sich das durch die Kapillare zurückdiffundierende Gas nicht bei Zimmertemperatur, selbst wenn man von der hohen „elektrischen" Temperatur[3]) der durch die Entladung getroffenen Teile absieht.

Bei den angewandten Stromdichten scheint die Quarzkapillare selbst bei Luftkühlung heiß zu werden. Schaltet man den Strom plötzlich aus, so daß man die Lumineszenz der leuchtenden Gassäule aufhebt, dann scheint die Außenwand der Kapillare selbst glühend zu sein, wenn vorher sehr große Stromstärken angewandt wurden. Es kann — auch nach den Schätzungen anderer Beobachter — nicht als übertrieben hoch betrachtet werden, wenn wir die „Mitteltemperatur" des Gases beispielsweise zu etwa $T_{abs} = 3000^0$ annehmen. Nun muß man zwar bei konstanter Dichte die freie Weglänge als unabhängig vom Gasdruck betrachten [vgl. L. Boltzmann[4])], andererseits muß man aber auch daran denken, daß bei unseren Versuchen als Folge der höheren Temperatur des Gases in der Kapillare die Dichte des dort vorhandenen Gases nur einen Bruchteil der Dichte besitzt, den das Gas bei dem durch das Manometer angezeigten Druck bei Zimmertemperatur besitzen würde.

[1]) Dyne/cm².
[2]) Gen.El.Rev. 1916, S. 1062.
[3]) Vgl. J. Stark, Ann. Physik (4) **14**, 506 (1904).
[4]) Vorlesungen über Gastheorie 1910, S. 70 bis 71, Anmerkung.

Wenn auch die Werte von λ beispielsweise für $p = 0{,}087$ mm bereits bei Zimmertemperatur unter der oben angeführten, von Langmuir bestimmten Grenze liegen sollten, so ist dies unter den Verhältnissen der hohen Gastemperatur in der Kapillare nicht der Fall. Das bedeutet: bei allen gemessenen Druckwirkungen (siehe die Dissertation) waren die Versuchsbedingungen stets derartig, daß λ eine ausreichende Größe besaß im Verhältnis zum Kapillardurchmesser, so daß die Diffusionsformeln für sehr verdünnte Gase anwendbar blieben (unter der Voraussetzung, daß der elektrische Zustand des Gases die Diffusionsgesetze nicht beeinflußt).

Nach Irving Langmuir[1]) wird dann, unter Verwendung der Theorie von M. Knudsen[2]), die Strömungsgeschwindigkeit q_1 eines Gases in der Sekunde bei einem Druck von einer Barye durch ein Rohr, wenn λ gegenüber dem Durchmesser des Rohres D groß ist, bestimmt durch:

$$q_1 = 3809 \sqrt{\frac{T}{M}} \cdot \frac{D^3}{L} (p_2 - p_1) \quad . \ (1)$$

(wobei M = Molargewicht, $p_2 - p_1$ = Druckunterschied über L, der Länge der Kapillare), wenn jedoch λ klein gegenüber D ist, so muß die Formel

$$q_2 = \frac{\pi}{128} \cdot \frac{D^4 p}{\eta L} (p_2 - p_1) \ . \ . \ . \ . \ (2)$$

benutzt werden, wobei auch q_2 auf einer Volumenmessung bei einem Druck von einer Barye beruht und η den Reibungskoeffizienten des Gases bedeutet.

Wenn wir die Formel (2) für unsere Versuche anwenden wollen, so müssen wir jetzt die Werte von η bei hoher Temperatur einführen.

Der Einfachheit wegen führen wir aber die Werte von η für Luft bei Zimmertemperatur ein, nämlich $181 \cdot 10^{-6}$ CGS-Einheiten. Es werden sich später schon Ergebnisse zeigen, die uns in den Stand setzen, eine Auswahl zwischen den Gleichungen (1) und (2) zu treffen. Die Formel (2) wird dann:

$$q_2 = 136 \frac{D^4}{L} p (p_2 - p_1) \ . \ . \ . \ . \ . \ (3)$$

5. Berechnung der Druckwirkung.

a) Wir haben gesehen, daß wir nur mit Versuchsbedingungen zu tun hatten, bei denen λ „hinreichend" groß ist im Vergleich zu D. In dem derartig umgrenzten Gebiet müssen jedoch noch zwei Fälle unterschieden werden:

I. Der Gasdruck ist höher als 0,1 mm und die Entladung findet bei verhältnismäßig niedrigen Potentialen statt.

II. Der Gasdruck ist niedriger als 0,1 mm und die Entladung tritt bei hohen Potentialen ein. Dieses Gebiet ist von Stark und von Wehnelt

[1]) Gen.El.Rev. **19**, 1063 (1916).
[2]) Ann. Physik (4) **28**, 76 u. 999 (1909).

und Frank behandelt und soll weiterhin außer Betracht bleiben. Die dabei auftretenden Druckwirkungen sind sehr gering und haben das entgegengesetzte Vorzeichen wie die unter 1 gefundenen.

Wenn der Gasdruck höher ist als 0,1 mm und das Entladungspotential nur klein ist, kann man annehmen, daß sowohl die positiven wie die negativen geladenen Teilchen wenigstens z. T. mit Materie geladen sind. Wir wollen einen Augenblick annehmen, daß dies bei allen geladenen Teilchen zutrifft.

Betrachten wir die Elektrizitätsleitung in einem Gase, das nur einwertige Ionen enthält, und zwar in einem Würfel, dessen Seiten 1 cm lang sind, während die Stromrichtung parallel der einen Kante geht. Nimmt man nun in diesem Würfel die Richtung der elektromotorischen Kraft als x-Achse eines Koordinatensystems, dann erfährt ein positiv geladenes Teilchen durch einen Potentialunterschied v zwischen den Endflächen eine Beschleunigung, die durch die bekannte Bewegungsgleichung

$$m_p \frac{d_2 x}{d t^2} = e V$$

dargestellt wird. (Hierin bedeutet e die Ladung, und m die Masse des positiven Ions.) Die elektrische Kraft wirkt auf das geladene Teilchen ungestört während der Zeit, die zwischen zwei Stößen verläuft. Wenn λ_p die mittlere freie Weglänge und c_p die mittlere Geschwindigkeit des positiven Ions ist, dann ist die mittlere Zeit:

$$\tau = \frac{\lambda_p}{c_p}.$$

Durch Integration der Bewegungsgleichung unter Berücksichtigung der Werte von τ und Summation der Geschwindigkeitskomponenten für alle positiven Teilchen n_1 in der Raumeinheit findet man[1]) für die Zahl der positiven Ionen, die in der Sekunde durch den Querschnitt des Leiters hindurchgehen,

$$\frac{n_1 e V l_p}{2 m_p c_p}.$$

Ebenso folgt aus der Theorie der Elektrizitätsleitung in Gasen für die Zahl der negativen Ionen

$$\frac{n_2 e V l_n}{2 m_n c_n}.$$

Wenn nun jedes positive Ion bei der Entladung a_1 Gasmolekeln und jedes negative Ion bei der Entladung a_2 Gasmolekeln liefert, dann erkennt man, daß an der Kathode in der Zeiteinheit die Zahl von Gasmolekeln und Ionen sich vermindert um

$$\frac{n_2 e V l_n a_2}{2 m_n c_n} - \frac{n_1 e V l_p a_1}{2 m_p c_p}, \quad \ldots \ldots (4)$$

während an der Anode eine entsprechende Vermehrung der Gasmolekeln stattfinden wird.

[1]) Vgl. z. B. G. Jäger, Theor. Physik IV, §§ 57 u. 61. Sammlung Göschen.

Wir sehen demnach, daß der auftretende Druckunterschied, wie bereits in unserer Dissertation angegeben wurde, abhängig ist von der Zahl, der Masse, der Ladung und der Beweglichkeit der positiven und negativen Ionen.

Die hier benutzte Annahme, daß wir nur mit einwertigen Ionen zu tun haben werden, entspricht nicht der Wirklichkeit. Auch wird man viele Arten von Ionen nebeneinander haben und an verschiedenen Stellen der Strombahn wird der Zustand nicht derselbe sein. Der Vorgang der Stromleitung ist sehr verwickelt. Bereits früher[1]) hatten wir Gelegenheit, darauf hinzuweisen anläßlich der zerstörenden Einwirkung der Entladung auf die dadurch getroffenen Teilchen. Es ist demnach zum mindesten sehr gewagt, aus den gemessenen Druckwirkungen weitgehende Schlüsse über das Wesen der Elektrizitätsträger ziehen zu wollen. Man wird stets außerdem andere Verfahren anzuwenden versuchen, z. B. die mit soviel Erfolg von J. J. Thomson, J. Stark u. a. benutzten.

Wir können jedoch wohl zeigen, daß in bezug auf die Größenordnung der berechneten Resultate die Auffassung zutrifft, daß der Massentransport durch den elektrischen Strom im wesentlichen als Ursache der beobachteten Druckwirkungen anzusehen ist.

So betrachtet, ergibt sich keine Schwierigkeit, einen einzelnen vereinfachten Fall zum Gegenstand einer näheren Überlegung zu machen, wobei wir z. B. als Gas den Stickstoff wählen.

b) Nehmen wir an, daß in der Zeiteinheit aus dem Kapillarraum an der einen Seite ebensoviel positive, einwertige Stickstoffionen austreten, wie an der anderen Seite negative, einwertige Stickstoffionen, und setzen wir voraus, daß jedes negative Ion bei der Entladung ein Gasmolekel liefert, während hierfür an der Kathode zwei positive Ionen erforderlich sind.

Ein Gramm-Molekel eines Ions (= 22400 cm^3) als Gas unter normalen Bedingungen entspricht beim Neutralisieren 96540 Coulomb. Ein Milliampere transportiert also in der Sekunde $\frac{22400}{96540 \cdot 1000}$ cm^3 Gas unter normalen Bedingungen = $0{,}23 \cdot 10^{-3}$ cm^3 oder bei einem Druck von p mm Hg

$$\frac{760}{p} \cdot 0{,}23 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ Gas.}$$

Entsprechend der Voraussetzung wird der Strom zur Hälfte durch negative, zur Hälfte durch positive Teilchen übergeführt. Unter Berücksichtigung der obigen Ausführungen werden demnach frei durch Entladung an der Anode für 1 mA:

$$\frac{760}{2p} \cdot 0{,}23 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3;$$

an der Kathode

$$\frac{760}{2p} \cdot 0{,}23 \cdot 10^{-3} \cdot \tfrac{1}{2} \text{ cm}^3 \text{ „Neutralgas".}$$

[1]) L. Hamburger, Week. 15, 932 (1918).

Demnach an der Anode $\frac{760}{4p} \cdot 0{,}23 \cdot 10^{-8}$ cm³ mehr als an der Kathode, oder für eine Stromstärke von A mA:

$$A \cdot \frac{760}{4p} \cdot 2{,}3 \cdot 10^{-4} \quad \ldots \ldots (5)$$

Ein stationärer Zustand wird auftreten, wenn durch Diffusion ebensoviel von der Anode zur Kathode zurückgeführt wird. Denken wir darum bei einem gegebenen Druckunterschied einen Augenblick den Strom ausgeschaltet und alle Ionen zu neutralen Molekeln wieder vereinigt. Dann muß das Gas durch die Kapillare zurückströmen. Wir wenden darauf Formel (1) an, die unter diesen Umständen[1]) übergeht in

$$q_1 = 38090 \frac{D^3}{L}(p_2 - p_1) \quad \ldots . (6)$$

Wenn sich der stationäre Zustand eingestellt hat, so gilt[2]):

$$A \cdot \frac{760}{4 p_{mm}} \cdot 2{,}3 \cdot 10^{-4} = 38090 \frac{D^3}{L}(p_2 - p_1)/p_b \quad . (7)$$

$$= 38090 \cdot \frac{D^3}{L p_b} \cdot \Delta p, \text{ wenn man } p_2 - p_1 = \Delta p \text{ setzt}^{3)}.$$

Es sei: der Druck des Gases $p = \frac{(p_2 + p_1)}{2}$ $= 0{,}15$ mm $= 200$ Bar., $D = 0{,}2$ cm, $L = 5$ cm, $A = 400$ mA, dann ist:

$$\frac{400 \cdot 760}{4 \cdot 0{,}15} \cdot 2{,}3 \cdot 10^{-4} = 8 \cdot \frac{38090 \cdot 10^{-3}}{5 \cdot 200} \cdot \Delta p.$$

$$\Delta p = \frac{5 \cdot 760 \cdot 400 \cdot 200 \cdot 2{,}3 \cdot 10^{-4}}{15 \cdot 38090 \cdot 8 \cdot 10^{-5} \cdot 4} = 335{,}5 \text{ Baryes}$$

$$= \boxed{0{,}29} \text{ mm.}$$

Dieser Betrag für Δp ist erheblich größer als der bei den eingesetzten Werten von p experimentell gefundene (nämlich ca. 0,08 mm). Daß die Rechnung ein Resultat gibt, das von der experimentell bestimmten Zahl abweicht, war nach dem willkürlichen Charakter der Voraussetzungen nicht anders zu erwarten. Wen wir z. B. am Anfang von § 5 unter b unsere Annahmen in der Weise verändert hätten, daß bei Entladung der positiven Ionen nicht 50%, sondern nur 15% weniger Molekeln gebildet würden, als beim Übergang der negativen Ionen in den „neutralen" Gaszustand, so würden wir für die berechnete Druckwirkung einen Wert von $\boxed{0{,}087}$ mm gefunden haben, der praktisch mit dem empirisch gefundenen sich in Übereinstimmung befindet.

[1]) Angenommen ist $T = 2800^0$ (wassergekühlte Kapillarwand).

[2]) p_{mm} bedeutet den Druck in mm Hg, p_b den Druck in Baryen.

[3]) Im zweiten Gliede dieser Gleichung ist ein Faktor $1/p_b$ hinzugefügt, weil in Gl. 3 (resp. 6) q_1 (resp. q_2) gemessen wird durch ein Produkt von Volumen und Druck (in Baryen), aus Gl. 5 dagegen ein Volumen sich aus einem Druck p ergibt.

c) Gleichwohl wird auch die Voraussetzung, daß ebensoviel negative wie positive Ionen an dem Stromtransport teilnehmen, nicht mit der Wirklichkeit übereinstimmen. Wir würden jedoch, wie sogleich betont werden soll, zu ganz ähnlichen Ergebnissen gekommen sein, wenn z. B. angenommen würde, daß bei der Entladung für ein positives Ion ebensoviel Gasmolekeln entstehen wie für ein negatives Ion, jedoch ein größerer Teil des Stromtransportes durch die negativen Ionen übernommen wird als durch die positiven Ionen[1]).

Es ist nun für die Vorstellung, daß ein größerer Teil des Stromtransportes durch die negativen als durch die positiven Ionen erfolgt, ein bestimmter Grund vorhanden.

Bereits Stark gebraucht in der von uns angeführten Abhandlung (Boltzmann-Festschrift 1904) für Luft, für den Fall, daß die positiven und die negativen Ionen „Molekel-Ionen" sind, die Formel $V_n = 1{,}37\, V_p$, worin V_n und V_p die verschiedenen spezifischen Geschwindigkeiten der negativen und positiven Ionen sind. Auch Ratner [Philos. (6) **32**, 441 (1916)] gebraucht in normalen Fällen die Werte, jedoch mit dem Hinweis, daß bei Veränderung des Gasdruckes und der elektrischen Kraft diese Größe nicht konstant bleibt. Nehmen wir einmal für das Verhältnis $V_n : V_p$ den Wert 1,3 an, dann erfolgt der Stromtransport zu 56,5% durch die negativen Ionen und zu 43,5% durch die positiven Ionen. $\left(\frac{100}{1{,}3 + 1} = 43{,}5.\right)$

Unter den in § 5 unter c beschriebenen Bedingungen finden wir dann, daß an der Anode infolge des Stromtransportes eine Vermehrung der Gasmenge um $A \cdot \frac{760}{p} \cdot 0{,}23 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}565$ stattfindet, während sie an der Anode durch den Stromtransport vermindert wird um $A \cdot \frac{760}{p} \cdot 0{,}23 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}435$. Es bleibt also eine Vermehrung an der Anode von $A \cdot \frac{760}{p} \cdot 0{,}23 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}13$.

Ebenso findet man eine Verminderung an der Kathode von $A \cdot \frac{760}{p} \cdot 0{,}23 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}13$.

Der Unterschied zwischen Anode und Kathode wird demnach:

$$A \cdot \frac{760}{p} \cdot 0{,}23 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}26 = A \cdot \frac{760}{4p} \cdot 2{,}3 \cdot 10^{-4} \cdot 1{,}04.$$

Dies ist praktisch dasselbe wie Formel 5 von S. 1175.

In manchen Fällen wird der hier benutzte Ausgangspunkt den Vorzug besitzen vor der Voraus-

[1]) Es ist ohne weiteres zulässig, daß das zu hohe Ergebnis unter anderem auf die Tatsache zurückzuführen ist, daß auch in dem betrachteten Druckgebiet freie Elektronen in wesentlichen Mengen die Anode erreichen werden. Wir kommen hierauf sogleich zurück.

setzung, die am Anfang des § 5 unter b formuliert worden ist.

Es ist jedoch deutlich, daß unter bestimmten Umständen negative Ionen oder Elektronen als Attraktionskerne dienen können. Man denke z. B. an die Kondensationsversuche von Wilson auf verwandtem Gebiet. Dann ist es möglich, daß durch die Entladung der negativ geladenen Teilchen eine große Zahl von Molekeln an der Anode frei wird.

d) Ganz andere Ergebnisse liefert die Anwendung von Gleichung (3). Vereinigt man diese mit (5), dann erhält man:

$$\frac{A}{4} \cdot \frac{760}{p_{mm}} \cdot 2{,}32 \cdot 10^{-4} = 136 \cdot \frac{D^4}{L} \cdot p_b (p_2 - p_1) / p_b \quad (8)$$

Substituieren wir dieselben Zahlenwerte wie oben, so erhalten wir:

$$\frac{400}{4} \cdot \frac{760}{0{,}15} \cdot 2{,}32 \cdot 10^{-4} = 136 \cdot \frac{16 \cdot 10^{-4}}{5 \cdot 200} \cdot 2 \cdot 10^2 \Delta p.$$

$$p = 2700 \text{ Bar.} = \boxed{2{,}0} \text{ mm.}$$

Dieser Wert ist so vielmal größer als die Beobachtung in diesem Druckgebiet, daß man von einer ganz anderen Größenordnung sprechen muß.

Die Versuche lehren überdies, daß nicht die Rede davon sein kann, daß die Druckwirkung dem Gasdruck umgekehrt proportional ist, wie sich aus Formel (8) ergeben würde. In Wirklichkeit scheinen sich nach den Versuchen in den Druckgrenzen zwischen 0,2 und 0,5 mm die Werte von Δp nicht oder sehr wenig mit p zu verändern, was mit Formel (7) übereinstimmt. Demnach müssen wir Formel (8) verwerfen. Abgesehen von der u. a. in dem folgenden Paragraphen gegebenen Kritik verdient also die Formel (7) durchaus den Vorzug.

e) Wir wollen indessen nicht versäumen, darauf hinzuweisen, daß aus Gleichung (7) Proportionalität von Δp mit der Stromstärke folgt, was, wie wir bereits früher (vgl. Dissertation) mitgeteilt haben, auch experimentell festgestellt wurde.

Es kann jedoch vorkommen, daß bei höheren Stromdichten andere Träger auftreten, wie z. B. beim Argon sehr wahrscheinlich ist. Leider fehlen uns genügende quantitative Daten für die Abhängigkeit der Druckwirkung von der Stromdichte bei diesem Gase.

Im allgemeinen kann man sagen, daß der Druckeffekt nicht eine eindeutige Funktion des Gasdruckes sein kann, da, wie bekannt ist, bei beträchtlichen Änderungen des Druckes andere Träger auftreten werden. Man wird daher nicht stets mit ein und derselben Voraussetzung auskommen können. Bei sehr niedrigen Drucken und bei hohen Potentialunterschieden werden an Stelle von geladenen Atomen oder Molekeln Elektronen in so beträchtlichen Mengen zur Entladung kommen können, daß der Druckeffekt sogar das Zeichen wechselt (Stark, Wehnelt und Frank, l. c.). Aus diesem Grunde haben wir auf S. 1171 eine Teilung in zwei Gruppen vorgenommen.

Die vorstehenden Berechnungen sind denn auch nur, wie bereits am Ende von § 5 unter a betont wurde, wiedergegeben, um erkennen zu lernen, daß der Unterschied in den Eigenschaften von positiven und negativen Ionen in der Tat wesentliche Druckwirkungen hervorrufen kann, die von ganz anderer Größenordnung sind als jene, die als direkte Folge des elektrischen Windes zu betrachten sind. Abgesehen von der im folgenden Paragraphen gegebenen Kritik müssen wir aber auch hier feststellen, daß im allgemeinen die sich abspielenden Erscheinungen, besonders bei hohen Gasdrucken, sehr verwickelt sind. Man darf deswegen in Erwartung einer befriedigenden mathematischen Behandlung dieses Gegenstandes nicht gerade optimistisch sein.

6. Kritik: Änderung der physikalischen Auffassung.

Sowohl Gleichung (7) wie auch (8) sind erhalten worden durch Vereinigung von Gleichung (5) mit Diffusionsgleichungen. Wir erinnern daran, daß in § 5 unter b voraussetzungsweise angegeben wurde: „Nehmen wir an, daß bei gegebenem Druckunterschied einen Augenblick der Strom ausgeschaltet würde und alle Ionen sich zu neutralen Molekeln vereinigten, dann muß das Gas durch die Kapillare zurückströmen." Hiernach wurden dann die Diffusionsgesetze angewandt.

In Wirklichkeit werden aber die Messungen ausgeführt, wenn der Strom nicht ausgeschaltet ist.

In dem kapillaren „Strömungs"-Rohr spielen sich dann außerordentlich tiefgreifende Vorgänge ab. Wir können dann nicht ohne weiteres die Gültigkeit der Diffusionsformeln (6) oder (3) erwarten. Aus ähnlichen Gründen, aus denen wir früher bei einer anderen Gelegenheit jede thermodynamische Berechnung elektrochemischer Gasreaktionen grundsätzlich verworfen haben, werden wir auch hier die Anwendung der normalen Diffusionsformeln nicht ohne Bedenken vornehmen können. Wegen der Einzelheiten verweisen wir der Kürze halber auf den betreffenden Abschnitt der angeführten Abhandlung[1]).

Es scheint jedoch nicht ganz unwichtig folgendes noch unmittelbar zu zeigen.

Wir gaben bereits früher an, daß für ein Milliampere $\frac{760}{p} \cdot 2{,}3 \cdot 10^{-4}$ cm³ einwertige Ionen transportiert werden.

Setzen wir hierin beispielsweise A ≐ 435 mA, p = 0,76 mm, dann folgt, daß auch im stationären Zustand aus der Kapillare 96 cm³ Gas (auf Zimmertemperatur bezogen) ausströmen, während der Inhalt der ganzen Kapillare nur 0,2 cm³ beträgt, wobei noch zu beachten ist, daß das Gas in der

[1]) L. Hamburger, Week. **16**, 664 (1919).



Kapillare eine sehr hohe Temperatur, also eine sehr geringe Dichte besitzt. Dies ist nun nicht annehmbar. Wenn wir auch aus der Tatsache, daß die Druckwirkung (bei dem angegebenen Werte von p) einer Erhöhung des Druckes an der Anode entspricht, den Schluß ziehen müssen, daß an der Anode bedeutende Mengen geladener Atome und Molekeln entladen werden, so müssen wir gewiß aus dem soeben gegebenen Zahlenbeispiel ableiten, daß die Elektrizitätsleitung der leuchtenden Säule in sehr erheblichem Maße durch freie Elektronen erfolgt, die beim Austreten in den kugeligen Raum *A* sich mit Materie beladen (siehe Fig. 1). Der mathematischen Einkleidung entledigt kommen wir damit zu einer physikalischen Auffassung, die in der Tat von jener abweichen muß, die zu der Vereinigung von Gleichung (5) mit den Diffusionsgleichungen führte. Die Anwendung der gewöhnlichen Diffusionsgesetze auf das Zurückströmen von Gas durch *DC* scheint nun gleichzeitig sehr bedenklich. Sicherlich werden die Gasmolekeln, die z. T. durch Entladung von Ionen an der Anode entstehen, und aus dem Raum *A* nach *C* übertreten wollen, zum großen Teil durch die aus *CD* „herausdrängenden" Elektronen zerschlagen und geladen und kommen damit aufs neue in den Wirkungsbereich des elektrischen Feldes.

Nehmen wir zum Schlusse an, daß man bei Drucken zwischen 0,4 und 1 mm nicht mit starken Veränderungen der Elektrizitätsträger zu rechnen habe, dann wird auch auf diesem Wege die geringe Veränderlichkeit von Δp mit dem Gasdruck, die in diesem Gebiet bei verschiedenen Gasen aufgefunden wurde, erklärlich. (Siehe z. B. Dissertation S. 92.)

Auch die Zunahme von Δp mit der Stromdichte wird begreiflich. Wenn in diesem Falle die Art der Träger sich nicht mit der Stromdichte ändert, was man für das experimentell durchforschte Gebiet bis auf eine einzige Ausnahme (Argon) wohl annehmen kann — dann wird man an Stelle von Formel (5) setzen können:

$$q = \frac{1}{a} \cdot A \cdot \frac{760}{p} \cdot 2{,}32 \cdot 10^{-4}, \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

worin a bei konstantem Gasdruck und nicht stark veränderlicher Spannung eine Konstante ist, deren Wert ein Vielfaches der Einheit beträgt. Setzen wir $\frac{760}{ap} \cdot 2{,}32 \cdot 10^{-4} = b$, dann wird (9):

$$q = bA \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

Auch über die Diffusion können wir etwas Genaueres aussagen: Sowohl Formel (1) wie (2) lehrt, daß die Diffusion proportional mit Δp ist. Sie muß im Zusammenhang mit den elektrischen Bedingungen auch eine Funktion von Variablen elektrischer Natur sein. Die einzige treibende Kraft für die Diffusion ist gleichwohl Δp und damit muß stets die Rückströmung proportional sein. Wir können demnach schreiben:

$$q = \Delta p \cdot \varphi(x, y \ldots) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

Sobald in den Anodenraum einzelne cm^3 des stark verdünnten Gases geströmt sind, stellt sich der stationäre Zustand ein.

Die Vereinigung von (11) mit (10) liefert:

$$b \cdot a = \Delta p \cdot \varphi(x, y \ldots)$$

oder

$$\Delta p = A \cdot b \cdot \phi(x, y), \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

wodurch die Proportionalität von Δp mit A zum Ausdruck kommt.

7. Über die Zentren der Luminiscenz.

a) In unserer Dissertation haben wir an Hand der experimentell erhaltenen Intensitätsmessungen an Gasen und Gasgemengen der Betrachtung des Mechanismus der Elektroluminescenz einige Aufmersamkeit geschenkt. Auch in Verbindung mit der jetzt näher betrachteten Druckwirkung möchten wir hieran einige Erläuterungen anknüpfen.

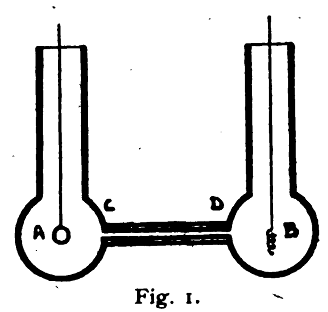


Fig. 1.

Zuerst wollen wir uns daran erinnern: Die objektiven Intensitätsmessungen lehrten, daß die Intensität der Lichtemission eines Gases der zugeführten Energie proportional ist, solange durch Änderung der elektrischen Variablen nicht eine Änderung im Charakter der Centra der Lichtemission eintritt.

Nachdem J. Stark dies bereits theoretisch für geringe optische Dichte abgeleitet hatte [W. (4) **14**, 506 (1904)], ist C. H. Child später darauf zurückgekommen [Philos. (6) **27**, 278 (1914); Ph. Rev. (2) **15**, 33 (1920)].

Gerade aus der Tatsache, daß die Menge des emittierten Lichtes angenähert proportional der Stromstärke ist, folgt, daß die Lichtemission grundsätzlich weder auf eine Ionisation zurückzuführen ist, noch auf die Wiedervereinigung der Ionen (nach voraufgegangener Ionisierung). Dies ist also in Übereinstimmung mit der Theorie von Bohr, aus der folgt, daß eine Strahlung eintritt, wenn ein Elektron von einer mehr nach außen gelegenen Bahn auf eine mehr nach innen gelegene überspringt; hierbei ist dann die Voraussetzung hinzuzufügen, daß in den meisten Fällen der elektrischen Entladung das Leuchtelektron, das von einer Bahn auf die andere übergeht, nie ganz vom Kern getrennt gewesen ist.

Child betont, daß, wenn die Lichtemission auf die Wiedervereinigung von Ionen zurückzuführen wäre, dann diese Emission angenähert der zweiten Potenz der Stromstärke proportional sein müßte; dasselbe würde gelten, wenn man die Ionisation als Ursache der Lichtemission ansähe. Während die Anzahl der Wiedervereinigungen aus vollständiger Ionisation von dem Produkt negativer und positiver Ionen abhängt und demnach proportional ist der zweiten Potenz der vorhandenen Ionen, hängt die Zahl der partiellen Ionisierungen[1]) nur von der Zahl der vorhandenen Elektronen ab, die die partielle Ionisierung verursachen. Sie ist demnach proportional mit der ersten Potenz der Zahl vorhandener Elektronen.

Die vorstehenden Berechnungen[2]) haben gelehrt, daß in der Tat in der leuchtenden Säule Elektronen in großer Zahl vorhanden sind und daß diese in überwiegendem Maße den Stromtransport besorgen. Dadurch ist bewiesen, daß der Strom nahezu proportional ist der Zahl der vorhandenen Elektronen. Mit diesen ist aber die Zahl der partiellen Ionisierungen proportional, woraus dann unmittelbar die Proportionalität von Lichtemission und Stromstärke folgt. Man wird ja sogleich einsehen, daß die Zahl der Wiedervereinigungen, die aus partiellen Ionisierungen hervorgehen, proportional ist der Zahl der partiellen Ionisierungen.

b) Es ist klar, daß unsere Kenntnis über die Centra der Lichtemission bei elektrischen Entladungen (auch für einfache Gase) vertieft werden kann durch eine nähere Kenntnis der Vorgänge bei Gasgemischen. Bei früheren Untersuchungen über den Zusammenstoß von Elektronen mit Gasmolekeln haben Frank und Hertz 1914 eine theoretische Auffassung über Gasgemenge näher entwickelt, wobei sie annehmen, daß bei elektropositiven und Edelgasen die Elektronen elastisch mit den Gasmolekeln zusammenstoßen, solange die Energie nicht den Betrag überschreitet, der der Ionisierungsspannung entspricht. Sie leiteten ab, daß bei Gasgemengen die Lichtemission überwiegend durch das Gas mit der geringsten Ionisierungsspannung erfolgt. In der Tat scheint diese Theorie in vielen Fällen qualitativ mit der Erfahrung in Übereinstimmung zu sein. Bereits in unserer Dissertation haben wir auf die Abweichung bei Gemengen von Argon und Quecksilber hingewiesen und in der Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie [**18**, 43 (1918)] ist darauf aufmerksam gemacht worden, daß das experimentelle Ergebnis die Auffassung bestätigt, daß für Quecksilber die Bestimmung der Ionisierungsspannung zu 10 V den Vorzug verdient vor dem früher angegebenen Wert (5 Volt). Inzwischen haben wir in der Dissertation auch bereits auf Schwierigkeiten gegen die Theorie von Frank und Hertz hingewiesen, und zwar u. a. deswegen, weil Lichtemission auch ohne Ionisierung stattfinden kann.' In der Tat ist auch eine Abänderung der fraglichen Theorie durch Frank und Hertz selbst im Anschluß an die Ergebnisse von Bohr nicht ausgeblieben [Ph.Z. **20**, 132 (1919)].

Die Notwendigkeit dieser Abänderung ergibt sich insbesondere daraus, daß auch bei Werten unterhalb der Ionisierungsspannung elektrische Entladungen durch Gase zustande kommen können. Frank und Hertz gaben deswegen ihre Auffassung von dem vollkommen elastischen Stoß auf und nahmen im Anschluß an die Theorie von Bohr ebenso wie Child an, daß beim Zusammenstoß eines Atoms mit einem Elektron bei genügender Energie des letzten ein Überspringen eines der Elektronen des Atoms auf eine mehr nach außen gelegene Bahn stattfinden kann. Es ist nun denkbar, daß ein Zurückspringen in die normale Bahn unter Lichtemission stattfindet, doch auch — bevor es hierzu kommt — das „erregte" Atom aufs neue mit einem anderen Elektron zusammenstößt, so daß ein weiteres Überspringen stattfindet usw., so daß endlich die partielle Ionisierung in eine vollständige übergegangen sein kann.

c) Wir sehen also hier, daß die optischen Erscheinungen zur Annahme von gelockerten Atomen nötigen. Selbst bei einem Edelgas werden in der Entladungsbahn verschiedenartige Teilchen vorkommen, je nachdem die Lockerung der Atome mehr oder weniger stark erfolgt ist. Wenn wir mit Molekeln zu tun haben, d. h. mit Atomkomplexen, wird das Bild noch viel verwickelter erscheinen. Ohne Zweifel kann von jedem der Atome in der Molekel eins der Elektronen in der „Außenbahn" des betreffenden Atoms in einen anormalen Zustand übergehen. Diesem verwickelten Bild der zahllosen Arten gelockerter Molekeln entspricht die außerordentlich verwickelte Natur der Molekelspektra.

Dies ist von Wichtigkeit für den Chemiker. Die Tatsache, daß den Elektronen der „äußersten Schale" die Bestimmung der chemischen und optischen Eigenschaften zugeschrieben wird, läßt bereits an und für sich das große Interesse erkennen, das der Chemiker daran hat, die Gesetze, die die optischen Eigenschaften beherrschen, kennen zu lernen, da diese ihm nähere Einsicht verschaffen müssen in die Gesetze, die die chemischen Eigenschaften beeinflussen. Überdies hat aber bereits 1912 H. J. Prins[1]) darauf aufmerksam gemacht, daß dieselben Faktoren, die die chemischen Eigenschaften beeinflussen, auch in ähnlicher Weise auf die katalytischen wirken. Wir dürfen hieraus wohl schließen, daß die äußersten

[1]) Unter „partielle Ionisierung" soll verstanden sein die Vergrößerung des Abstandes eines Elektrons vom Atomkern, ohne daß Abspaltung stattfindet.

[2]) Vgl. § 5c Note und § 6.

[1]) Diss. Delft 1912. Jpr. **89**, 434 (1914).



Elektronen auch die katalytischen Eigenschaften bestimmen[1]). Nun ist es besonders auffallend, daß es zur Erklärung der katalytischen Erscheinungen notwendig schien, den Begriff der gelockerten Molekeln oder Atome einzuführen (wie von J. Boeseken in zahlreichen Arbeiten dargetan worden), lange bevor man zu den besprochenen Folgerungen auf optischem Gebiet gekommen war. Wir finden also Beweise für das Auftreten der gelockerten Zustände auf zwei weit auseinanderliegenden Gebieten. Es will uns scheinen, als ob dieser Gedankengang für die nähere Begründung der von Boeseken-Prins gegebenen Theorie der Katalyse, wie oben angedeutet, von Bedeutung ist.

d) Im Zusammenhang mit dem Vorausgehenden ist es auch erforderlich, dem von W. Kossel und A. Sommerfeld ausgesprochenen „Verschiebungs"-Gesetz [B.Ph. **21**, 244 (1919)] Aufmerksamkeit zu widmen; nach diesem Gesetz hat das Funkenspektrum eines jeden Elementes denselben Charakter wie das Bogenspektrum des Elementes, das ihm im periodischen System vorausgeht. Bereits 1916 hat W. Kossel [W. (4) **49**, 229 (1916)] zwischen der Molekelbildung und dem Atombau einen Zusammenhang hergestellt; hierbei ist u. a. als Grundlage die Annahme gemacht worden, daß die Elemente jeder vertikalen Reihe des periodischen Systems durch ein und dieselbe bestimmte Anzahl von äußeren Elektronen gekennzeichnet sind, welche Zahl jeweils um 1 größer ist, als die für die voraufgehende vertikale Reihe.

Wird nun durch Ionisierung dem Atom ein Elektron entzogen, dann vollzieht sich auch ein Wechsel in seinem optischen Verhalten, das doch durch die äußeren Elektronen bestimmt wird, nach der vorangehenden vertikalen Reihe.

Diese Auffassung zeigt uns, daß auch bei vollständiger Ionisierung die Lichtemission in der Hauptsache bestimmt wird durch den zurückbleibenden Atomrest (Ion) und nicht durch die Rückkehr eines abgeschleuderten Elektrons zu seinem Ion.

e) Und hier liegt nun nach unserer Meinung das Verbindungsglied zu der Auffassung, die J. J. Thomson noch vor kurzer Zeit ausgesprochen hat und in der er annimmt, daß die Elektroluminiscenzstrahlung vorzugsweise erfolgt durch Wiedervereinigung freier Elektronen mit Ionen [Philos. **37**, 419 (1919)][2]).

Nach den obigen Ausführungen ist diese Auffassung nicht ohne weiteres zu gebrauchen. Aber es ist wohl klar, daß gerade bei Erregung von Strahlung durch eine kräftige äußere elektrische Energiequelle Ionen auftreten müssen, und diese Reste selbst sind in der Tat an der kräftigen Lichtentwicklung in der Hauptsache schuld.

Daß durch Vereinigung des Ions mit einem Elektron eine erhebliche Umwälzung im Molekül auftritt, die gleichfalls zu einer Lichtemission der verschiedenen „erregten" Zustände Veranlassung gibt, ist klar. Daß derartige Lichtemission bei solcher Vereinigung stattfindet ist bekanntlich für das Gebiet der Phosphorescenz von P. Lenard sehr wahrscheinlich gemacht worden.

8. Zusammenfassung.

Zusammenfassend lehren die aus der Dissertation des Verfassers und aus den obigen Berechnungen zusammen hervorgehenden Folgerungen:

1. Der beobachtete Druckeffekt ist in der Hauptsache zurückzuführen auf die verschiedene Zahl der Molekeln, die bei der Entladung der positiven und negativen Ionen an Anode und Kathode entstehen. Der elektrische Wind spielt unmittelbar nur eine sehr untergeordnete Rolle. Die Größe der Druckunterschiede verändert sich mit der Zahl, Masse, Ladung, Beweglichkeit der positiven und negativen Ionen. Daher die Abhängigkeit von den elektrischen Variablen, dem Gasdruck und der Art des Gases.

Es scheint möglich zu einer physikalischen Deutung der Faktoren zu kommen, die den Druckeffekt (Δp) verursachen; die Folgerungen der Theorie stehen auch mit der Abhängigkeit von Δp von verschiedenen Variablen in Übereinstimmung.

2. Theoretische Formeln werden für den Druckeffekt abgeleitet und für bestimmte Fälle quantitativ an den experimentellen Ergebnissen geprüft.

3. In der leuchtenden positiven Säule kommen mit Masse beladene positive und negative Ionen vor, wie auch in erheblicher Masse Elektronen; der Stromtransport erfolgt in der Hauptsache durch die letzten.

4. Die Folgerungen unter 1 und 2 bilden auf dem Gebiet der Elektroluminescenz experimentell und logisch eine Stütze für die Theorien und Auffassungen von Child, Franck und Hertz und bis zu einem gewissen Grade für die von Thomson, wie oben angedeutet.

5. Die äußeren Elektronen des Atoms bestimmen die katalytischen Eigenschaften. Die Zulässigkeit der Annahme von gelockerten Zuständen bei der Theorie der Katalyse wird durch Erfahrungen auf optischem Gebiet bestätigt.

Dordrecht, Dubbeldamsche Weg 40, März 1920.

(Eingelaufen: 12. Oktober 1922.)

[1]) Vgl. auch L. Hamburger, Week. **16** (1919); A. E. Lacomblé, Ph.Ch. **93**, 269 (1919).

[2]) Vgl. auch Eng. **107**, 410 (1919).

ZUR KENNTNIS TOPOCHEMISCHER REAKTIONEN: ÜBER DIE KRISTALLBILDUNG IN KOLLOIDEN METALLEN.

Von *V. Kohlschütter* und *K. Steck*.

I. Einleitung: Bisherige Beobachtungen und Ansichten.

In kolloiden Lösungen kann es mit der Zeit zur Ausscheidung von mikro- oder makroskopischen Kristallen des ursprünglich hoch dispers zerteilten Stoffes kommen.

Von den Beispielen einer solchen Kristallisation, die sich in der Literatur finden, sind an dieser Stelle besonders einige Angaben, die sich auf Silber beziehen, von Interesse, da sie mehrfach zu weittragenden theoretischen Erörterungen benutzt wurden und den Ausgangspunkt für die folgenden Versuche bilden.

Carey Lea[1]) erhielt aus einer ungereinigten roten Lösung seines „allotropen" Silbers nach einigen Wochen einen Bodensatz kurzer Nadeln und dünner Prismen. In derselben Lösung beobachteten von Weimarn[2]) nach $1^1/_2$ Jahren das Auftreten von Mikrokristallen des gewöhnlichen metallischen Silbers, Sven Oden und Ohlon[3]) bei einjähriger Aufbewahrung eine deutliche Abnahme des Dispersitätsgrades unter Bildung großer Flimmerkristalle und Zsigmondy[4]) nach $^3/_4$ Jahren glitzernde Flitter, die sich mikroskopisch ebenfalls als Kristalle erwiesen. Durch Verdünnung eines käuflichen geschützten Silbersols erhielt Groß[5]) nach längerer Zeit eine Ausflockung, die einen rotbraunen Niederschlag gab und bei mikroskopischer Untersuchung neben wirrem Haufwerk 10^{-4} cm große Kristalle erkennen ließ.

Die Erscheinung ist somit unanfechtbar belegt und in der Tat, gerade weil sie ein Metall betrifft, wichtig nicht nur für die Beurteilung der in kolloiden Systemen möglichen Veränderungen, sondern auch für die Auffassung der Vorgänge, die zur Kristallbildung führen.

Fragt man nämlich nach dem Wege, auf dem in kolloiden Metallösungen sichtbare Kristalle entstehen können, so ist davon auszugehen, daß nach den röntgenographischen Untersuchungen von Scherrer die kolloiden Teilchen kleine Kriställchen mit demselben Aufbau wie makroskopische Metalle darstellen. Die Frage spezialisiert sich daher dahin, wie für die regellos verteilten ultramikroskopischen Kristalle schließlich die Orientierung und der Zusammenschluß zu einem einheitlichen Gitterverbande zustande kommt.

Die Vereinigung vieler kleiner Teilchen zu einer geringeren Anzahl größerer, die in Berührung mit ihren Lösungen erfolgt, wird bekanntlich meist thermodynamisch erklärt und auf die verschiedene Löslichkeit infolge des Unterschiedes der Oberflächenenergie ungleicher Individuen zurückgeführt, der ganze Vorgang also als eine isotherme Umkristallisation angesehen.

Die Theorie führt auf verschiedenen Gebieten, namentlich dem der spontanen Kristallisation unterkühlter Systeme sowie der kristallographischen Wachstums- und Auflösungserscheinungen zu Widersprüchen allgemeiner Art[1]); was speziell die Entwicklung von Kristallen in kolloiden Metalllösungen anlangt, so scheint es bei der so gut wie völligen Unlöslichkeit eines Stoffes wie Silber mißlich, auf den Unterschied der Teilchenlöslichkeit zurückzugreifen. Infolgedessen ist an Stelle der thermodynamischen und molekularkinetischen Vorstellung der Begriff des „molekularen Feldes" in die Betrachtung eingeführt worden. Er wurde von Grandjean als „champ moléculaire de contact" benutzt und von Rinne, Groß u. a. unter den Namen „stoffliches" oder „leptonisches" Feld, „stoffliche Nahewirkung" u. dgl. auf verschiedenen Gebieten herangezogen.

Über die Natur der Kräfte, die diesem Felde zugrunde liegen, brauchen zunächst keine Annahmen gemacht zu werden; bei der sehr wahrscheinlich völligen Identität der chemischen Valenz- und Kristallisationskräfte kann aber jede erfolgreiche Anwendung desselben von allgemeinerer Bedeutung werden, da der Anschluß an die detaillierteren Vorstellungen, die die Adsorption und das Kristallwachstum auf Betätigung von Restvalenzen zurückführen, leicht zu nehmen sein wird. Das Wesentliche, was mit ihm ausgesprochen werden soll, ist, daß bei Kristallen Wirkungen über die Individuumsgrenzen hinausgehen, die nicht nur freibewegliche Atome oder Moleküle, sondern auch unmittelbar benachbarte Teilchen veranlassen können, sich dem Raumgitter anzugliedern.

Eine ganze Reihe von Erscheinungen, die unter der Bezeichnung „Sammelkristallisation" zusammengefaßt werden, läßt sich mit der Wirkung dieses stofflichen Feldes in Verbindung bringen. Es handelt sich dabei immer um Vergrößerung des Raumgitters einzelner Kristalle durch das Material anderer meist, aber nicht grundsätzlich, kleinerer; im besonderen wird das Wachsen größerer Kristalle auf Kosten kleinerer bei unmittelbarer Berührung oder in ihren gesättigten Lösungen bzw. Dämpfen dahin gedeutet, daß das stoffliche Feld an den letzteren geringere Intensität besitzt und dadurch die Moleküle des letzteren in den Bereich des ersteren gezogen werden.

Zu den Tatsachen, die so gedeutet werden,

[1]) Koll. Silber und die Photohaloide. Deutsch von Lüppo-Cramer (Dresden 1908), S. 80.
[2]) Koll.Z. Suppl. **5**, 62 (1909).
[3]) Ph.Ch. **82**, 78 (1913).
[4]) Koll. 2. Aufl. S. 188.
[5]) Ja.Ra. **15**, 270 (1918).

[1]) Vgl. Lit. bei Groß, l. c.



gehört die Bildung von Kristallen in kolloiden Metallösungen, mit deren Feststellung Groß in dem erwähnten eigenen Versuch an Silber auch gewisse Beobachtungen an Goldlagerstätten in Zusammenhang bringt.

Mit dem was unter Sammelkristallisation durch das molekulare Feld verstanden wird, deckt sich wohl auch die Erklärung, die von Weimarn für die Kristallbildung aus Leaschem Silber gibt, indem er sie auf „Berührungskristallisation“ durch unmittelbares Verwachsen der Kriställchen zurückführt.

Die Anwendung des Begriffs begegnet nun gerade in dem betrachteten Fall gewissen Bedenken, würde aber allerdings zu wichtigen Folgerungen führen, wenn erwiesen werden kann, daß der Vorgang in der angegebenen Weise eintritt.

Die Voraussetzung für einen auf solcher Grundlage zustande kommenden Effekt wird immer sein, daß durch die äußeren Bedingungen für die Atome bzw. Molekel die Möglichkeit eines Platzwechsels gegeben ist; ein Vorgang wird daher u. U. erst bei höherer Temperatur merkbar werden. Für die Metallteilchen in einer kolloiden Lösung oder deren Koagulationsprodukt ist nun ein Übertritt der Atome von einem Silberkriställchen zum andern höchst unwahrscheinlich. Findet also tatsächlich eine Vereinigung von Teilchen zu sichtbaren Kristallen durch die Wirkung des molekularen Feldes statt, so muß das entweder durch unmittelbare Eingliederung der Kristallbruchstücke, die man in den Teilchen zu sehen hat, geschehen oder es muß dem sammelnden Felde eines Kriställchens eine Stärke zugeschrieben werden, die es befähigt, Atome aus dem Gitterverbande eines anderen zu reißen und dem des ersteren einzuordnen.

Daß eine Vereinigung feiner Silberteilchen bei unmittelbarer Berührung auch bei gewöhnlicher Temperatur möglich ist, hat die Untersuchung der zeitlichen Veränderung disperser Silberschichten erwiesen[1]), und da hier ein Umsublimieren oder Zusammenfließen kaum in Frage kommt, ist wohl am ehesten an eine Sammelkristallisation durch das molekulare Feld zu denken.

Bei diesen Versuchen wurde aber auch schon gefunden, daß die Veränderung im Vakuum erzeugter Schichten durch Gasadsorptionshäute unterdrückt werden kann, was dann damit zu erklären wäre, daß die Feldkräfte die Trennungsschichten nicht mehr zu überbrücken vermögen.

Wenn nun das stoffliche Feld an den kolloiden Kriställchen in Solen und Gelen sich in einer Sammelkristallisation auswirken soll, so können zunächst nur Teilchen in Betracht kommen, für die die elektrischen Abstoßungskräfte aufgehoben sind; es müßte aber auch über die „Wasserhüllen“ hinweggreifen, die selbst bei sich berührenden Teilchen noch angenommen werden. Nicht nur würde dann die Bildung sichtbarer Kristalle in kolloiden Systemen der betrachteten Art voraussichtlich eine weit häufigere Erscheinung sein, sondern es wären auch Äußerungen des Feldes in Gestalt anderer Formbildungen zu erwarten.

Außer diesen negativen Gründen sprechen auch die unmittelbaren Beobachtungen über die Koagulation von Metallsolen gegen das Stattfinden solcher Sammelkristallisationen. Zsigmondy[1]) hat an Goldsolen gezeigt, daß der charakteristische Farbenumschlag durch flockenartige Vereinigung von Ultramikronen hervorgerufen wird. Die größeren Teilchen fließen also weder nach der Weise von Tröpfchen zusammen, noch bilden sie einheitliche massive Körper, und selbst das feste Koagulum solcher Sole besteht nur aus gröberen Aggregaten, in denen die primären Teilchen individuell und oft so lose aneinandergefügt erhalten sind, daß das Sediment beim Aufschütteln ziemlich beständige Suspensionen liefert. Auch bei reinen Silbersolen führt die rasche Koagulation nur zu amorphen flockigen, schlammigen oder pulvrigen Niederschlägen, die zwar noch spontanen Dispersitätsverminderungen unterliegen, aber nicht kristallin werden. An dieser Stelle sei bemerkt, daß die Ausdrücke „amorph“ und „kristallin“ im folgenden durchweg im Sinne mikroskopischer Erkennbarkeit oder Nichterkennbarkeit der kristallinen Beschaffenheit gebraucht werden.

Bei der Wichtigkeit, die wir aus den dargelegten Gründen der Bildung von Metallkristallen in kolloiden Systemen beilegen, schien eine systematische Untersuchung ihrer Bedingungen erwünscht. Dabei wurden wir veranlaßt, auch sonst gewissen Verhältnissen der kristallinen Metallabscheidung etwas näher nachzugehen.

II. Andere Ursachen der Kristallbildung in kolloiden Lösungen.

Wir gingen von der Vermutung aus, daß die beobachteten Kristallisationen eine andere Grundlage haben, als bisher angenommen wurde.

Bei der Charakterisierung verschiedener aus festen Verbindungen abgeschiedener disperser Silberformen wurde von Kohlschütter und Eydmann[2]) zur Prüfung auf Unterschiede im Energiegehalt unter anderen die Gleichgewichtsreaktion $Ag + Fe^{\cdot\cdot\cdot} \rightleftarrows Ag^{\cdot} + Fe^{\cdot\cdot}$ herangezogen. Dabei konnte eine Umwandlung der amorphen, dem Grade der Zerteilung nach durch ihre Mittelstellung zwischen Kolloiden und mikrokristallinen Produkten gekennzeichneten Formen in deutlich kristallines Silber festgestellt werden. Offenbar findet also bei dieser Reaktion eine abwechselnde Oxydation

[1]) Kohlschütter u. Fischmann, A. **387**, 88 (1912). Kohlschütter u. Noll, Z.El.Ch. **18**, 419 (1912).

[1]) Koll., S. 167.

[2]) A. **398**, 36 (1913).

und Reduktion von Silber statt, bei der sich Kristalle aus der übersättigten molekulardispersen Lösung bilden, die gewissermaßen in der Reduktionsphase der relativ langsam sich abspielenden umkehrbaren Reaktion vorliegt.

Es ist nun beachtenswert, daß mit Ausnahme des Versuches von Groß, der mit nicht näher bestimmtem Ausgangsmaterial angestellt wurde, die Kristallbildung durchweg im Leaschen Silber beobachtet wurde. Dies wird bekanntlich durch Reduktion von Silbernitrat mit Ferrosalz in schwach alkalischer Lösung gewonnen, wobei Zitrat als reaktionsverzögernder Komplexbildner angewandt wird; seiner Darstellung liegt also der Vorgang $Ag^{\cdot} + Fe^{\cdot\cdot} \rightarrow Ag + Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ zugrunde. Das bei der Reaktion entstehende Eisenhydroxyd bzw. Ferrizitrat geht dabei in das Kolloid über; es ist nicht als Verunreinigung aufzufassen, sondern wirkt als Schutzkolloid, denn beim Versuch es vollständig auszuwaschen, wird das reversible Kolloid zerstört. Eine Analyse von Leaschem Silber ergab die Zusammensetzung 97,96 % Silber und 2,04 % Eisenoxyd und Zitronensäure; die Voraussetzung für eine chemische Umkristallisation des Leaschen Silbers durch Beteiligung an der obengenannten Reaktion ist somit gegeben.

Dieser Reaktion kann in seiner Wirkung der ebenfalls umkehrbare Vorgang $Ag + Ag^{\cdot} \rightleftarrows Ag_2^{\cdot}$ an die Seite gestellt werden, der von Bose[1]) sowie Jellinek[2]) nicht nur als existierend nachgewiesen, sondern bei höherer Temperatur auch als geeignet für die Umkristallisation von Silber erkannt wurde. Er wird daher ebenfalls für die Erklärung der Kristallbildung in kolloiden Silberlösungen zu berücksichtigen sein, da letztere, wenn nicht besondere Maßregeln eingehalten werden, immer Silberionen enthalten, die auch aus Silbergelen durch Auswaschen kaum entfernt werden können.

Unter diesem Gesichtspunkt wurde vor allem am Beispiel des Silbers untersucht:

1. ob in kolloiden Systemen bei Auschaltung chemischer Zwischenvorgänge Kristallbildung beobachtet werden kann,

2. ob und mit welchem Effekt etwa unter Voraussetzungen, bei denen mit solchen gerechnet werden muß, Kristallbildung sich hervorrufen läßt.

In begrenztem Umfange wurde auch Gold in die Untersuchung einbezogen, um einen eventuellen Einfluß der Natur des Metalls festzustellen.

III. Versuche: 1. Beobachtungen an geschützten Solen.

Um zu ermitteln, ob sich unter einfachen Bedingungen und in brauchbaren Zeiten die Angaben über eine Bildung von Silberkristallen in kolloiden Lösungen bestätigen ließen, wurden eine Reihe von Versuchen mit Leaschen Solen sowie käuflichen geschützten Präparaten unter Beobachtung größtmöglichster Sauberkeit des Arbeitens angesetzt. Die Proben wurden in Reagensgläsern mit eingeschliffenen Stopfen vor direktem Licht geschützt bei Raumtemperatur sich selbst überlassen und während 14 Monaten in Intervallen von 2 bis 3 Wochen mikroskopisch untersucht.

[1]) Z.El.Ch. **13**, 477 (1907); **14**, 85 (1908).

[2]) Ph.Ch. **71**, 513 (1910).

a) Versuche mit Leaschem Silber.

Das Sol wurde nach dem Rezept von Lea[1]) hergestellt, indem 200 cm² 10 %iger Silbernitratlösung mit der gleichen Menge 30 %iger Lösung von reinem Eisenvitriol und 280 cm² 40 %iger Natriumzitratlösung gemischt wurden; der Eisenlösung war soviel 10 %ige Natronlauge zugesetzt, daß kein bleibender Niederschlag entstand. Der Niederschlag wurde nach dem Abdekantieren der Mutterlauge wiederholt in Wasser gelöst und mit Ammoniumnitrat gefällt, letzteres schließlich mit Alkohol ausgezogen und der Rückstand in Wasser zerteilt.

Von 12 Proben mit von Nr. 1 bis 12 steigender Konzentration hatten nach 5 Monaten Nr. 5, 6 und 7 einen amorphen pulvrigen Bodensatz von braunroter Farbe, in dem nach ca. 7 Monaten vereinzelte metallisch glänzende Flitterchen von unregelmäßiger Form auftraten; Nr. 3 und 4 sowie 8 bis 12 wiesen nach dieser Zeit amorphes graues Sediment auf; nach 14 Monaten waren Nr. 7 und 8 unter Entfärbung der Lösung vollständig koaguliert, im Gel neben amorphem Hauptwerk ebenfalls kleine Silberflitter von unregelmäßiger Gestalt zu erkennen. In den nicht vollständig entfärbten Proben Nr. 4 bis 6 hatte der Bodensatz dieselbe Beschaffenheit, Nr. 9 bis 12 zeigten ein amorphes Sediment ohne Kristallspuren in unveränderter rotbrauner Lösung, während das Glas sich mit blättchen- und messerförmigen glänzenden Silberteilchen beschlagen hatte. Die kristallinen Ausscheidungen erreichten nicht die ausgeprägten Formen, wie sie Zsigmondy abgebildet hat, zeigten aber teilweise eine gewisse Verwandtschaft mit diesen (Fig. 1 und 2).

b) Versuche mit Collargol und Elektrargol.

Nach der Angabe von Groß wurde käufliches Collargol (Heyden) in Wasser zu dunkelbraunem Sol gelöst und ebenfalls in 12 Proben verschiedener Konzentration beobachtet. In allen fand sich nach 6 Monaten ein braunrotes pulvriges Sediment, das nach weiteren 6 Monaten mehr grau geworden war, während die Farbe der Flüssigkeit sich nicht sichtbar verändert hatte. Das Auftreten von Kristallen konnte in keinem Falle beobachtet werden.

Elektrargol (Clin, Paris), ein angeblich nach Svedbergs Methode elektrisch zerstäubtes kollo-

[1]) l. c. S. 81.



ides Silber, das Gummi arabicum als Schutzkolloid enthält, verhielt sich im ganzen ebenso.

Durch diese Vorversuche, die die Literaturangaben teilweise bestätigten, war festgestellt, daß unter einfachen Bedingungen in angemessener Zeit Kristallbildung beobachtet werden kann. Die Form und der Entwicklungsgrad der Kriställchen aus Leaschem Silber wird jedenfalls zum Teil durch Konzentration und Zusammensetzung der Sole beeinflußt und kann aus diesem Grunde von den Ergebnissen anderer Beobachter abweichen. Wenn wir zum Unterschied von Groß in Collargol keine Kristalle beobachteten, so dürfte sich dies dadurch erklären, daß nach unseren Erfahrungen die Collargolpräparate des Handels ziemlich verschieden sind.

2. Beobachtungen an ungeschützten Solen.

Ein reines ungeschütztes Silbersol läßt sich relativ einfach, wenn auch nicht in sehr hoher Konzentration, nach dem Verfahren von Kohlschütter[1]) durch Reduktion von Silberoxyd mit gasförmigem Wasserstoff herstellen. Bei Anwendung von Gefäßen aus Jenaer Glas erhält man Sole mit gröberen Teilchen von roter bis blauer Farbe in der Durchsicht, in Thüringer Glas entstehen braungelbe Solen von höherem Dispersitätsgrad; beide unterscheiden sich außerdem dadurch, daß in den eigentlichen Mizellen[2]) des ersteren weniger Silberoxyd vorhanden ist als in denen des letzteren, während die intermizellare Flüssigkeit bei beiden noch Ag-Ionen in der einer gesättigten Oxydlösung annähernd entsprechenden Konzentration enthält.

Zum Vergleich wurde auch ein Goldsol herangezogen, das nach dem Verfahren von Donau[3]) durch Reduktion von Goldsalzlösung mit Kohlenoxyd gewonnen und durch Dialyse gereinigt war.

Von jedem wurden 20 Proben, zum Teil von verschiedenen Darstellungsoperationen herrührend und von verschiedener Konzentration, während 18 Monaten beobachtet.

Von den Silbersolen zeigten einzelne Proben schon nach 2 bis 3 Monaten ein dunkelbraunes bis schwarzes flockiges oder graues, mehr pulvriges Sediment. Die Menge desselben nahm mit der Zeit etwas zu, in zwei von den 20 untersuchten Proben war nach 14 Monaten vollständige Koagulation eingetreten. Die Struktur der amorphen Ausflockungen hatte sich nach 18 Monaten nicht erkennbar verändert; sie zeigten vollkommen das Aussehen von Silbergel wie es auch durch rasche Elektrolytkoagulation erhalten wird.

Bei den Goldsolen war die zeitliche Veränderung an einem äußerst langsam vor sich gehenden Farbenwechsel von Rot über Violett nach Blau zu erkennen, dem schließlich die Bildung eines schwarzen amorphen und flockigen Sedimentes folgte. Einzelne Proben erreichten auch nach 18 Monaten erst das violette Stadium; in drei von 20 Proben konnte das Auftreten der von Zsigmondy zuerst beobachteten Schimmelpilze konstatiert werden.

Weder beim Silber noch beim Gold zeigten sich irgendwelche Spuren von Kriställchen.

Diese systematischen Beobachtungen wurden vervollständigt durch solche an zwei Silbersolen (je 200 cm³), die nach der gleichen Methode in Thüringer (I) und Jenenser Glas (II) hergestellt und 12 Jahre eingeschmolzen aufbewahrt worden waren. Beide Sole zeigen noch den typischen Unterschied im Aussehen, haben aber schon lange einen kleinen Bodensatz, der sich im Lauf der Jahre, soweit ersichtlich, nicht wesentlich vermehrt hat. Um die Präparate weiter zu erhalten, wurden sie nicht für eine mikroskopische Untersuchung geöffnet, sondern nur mit konzentriertem Sonnenlicht unter Aufrührung des Bodensatzes durchleuchtet und mit der Lupe betrachtet. In dem rotstichigen Sol II war keinerlei Andeutung von Kristallbildung zu entdecken; dagegen sah man in dem gelbbraunen Sol I glitzernde Metallflitter, die deutlich als nicht massiv erfüllte, netzartige Häutchen von unregelmäßiger Begrenzung erkannt werden konnten.

3. Beobachtungen an Gelen unter Wasser.

Für die Versuche mit Silber- und Goldgelen wurden die schutzkolloidfreien Sole mit Kaliumnitratlösung rasch koaguliert, die Niederschläge längere Zeit durch Dekantieren ausgewaschen und unter Wasser aufbewahrt.

Beim Silber konnte in zwei von 14 unabhängig hergestellten Proben eine Veränderung insofern festgestellt werden, als die anfänglich dunkelgrauen Gele hellgrau geworden waren, ohne ihre Struktur merkbar verändert zu haben. Beim Gold blieb Farbe und Struktur der Gele vollständig konstant.

Auch diese Versuche ließen sich durch Beobachtungen an Präparaten, die 10 Jahre lang unter Wasser gestanden hatten, ergänzen, und zwar an Silber- und Goldfällungen, die seiner Zeit zum Studium verschiedener Bildungsformen in der gleichen Metallsalzlösung durch verschiedene Reduktionsmittel erzeugt worden waren. Unter ihnen befanden sich solche, die mit Hydrazinhydrat reduziert wurden, wobei die Metalle in so feinteiliger Form auftreten, daß sich bei stärkster mikroskopischer Vergrößerung nicht die geringsten Andeutungen kristalliner Formen erkennen lassen. In den alten Präparaten wurden auch jetzt noch keine solchen gefunden. Das Silbergel sieht grauschwarz, vielleicht etwas heller als ursprünglich aus, das Goldgel dunkelbraun; beide haben sich zu großen lockeren Kugeln von schwammartigem Aussehen agglomeriert — eine Erscheinung, die für hochdisperse pulvrige Körper charakteristisch

[1]) Z.El.Ch. **14**, 49 (1908).

[2]) Der Begriff „Mizelle" wird im Sinne von Freundlich, Kapillarchemie, 2. Aufl. S. 507 gebraucht.

[3]) M. **26**, 525 (1905).



ist und den anderen Bildungsformen, die eine auch nur geringe Kristallinität besitzen, völlig abgeht.

Nach diesen Beobachtungen kann behauptet werden, daß in reinen ungeschützten Goldsolen, die außer den in ihren Micellen und in der intermicellaren Flüssigkeit vorhandenen geringen Mengen von Ag- bzw. Au-Ionen keine Fremdstoffe enthalten, sowie in ihren unter Wasser verwahrten Gelen selbst in langen Zeiten keine erkennbare Kristallbildung stattfindet. Für die Ansätze zu einer Sammelkristallisation, die in dem einen der alten Silbersole bemerkbar waren, ergibt sich eine ausreichende Erklärung an Hand der im nächsten Abschnitt behandelten Erfahrungen.

4. Die Reaktionen $Ag + Fe^{\cdot\cdot\cdot} \rightleftarrows Ag^{\cdot} + Fe^{\cdot\cdot}$ und $Ag + Ag^{\cdot} \rightleftarrows Ag_2^{\cdot}$.

Zur Prüfung der Vermutung, daß die Kristallbildung in kolloiden Metallen nur auf dem Umwege über eine chemische Reaktion erfolgt, wurden ungeschützte Silbersole und ihre Koagulationsprodukte neben Bildungsformen des Silbers, die nach ihrem Dispersitätsgrade den kolloiden Zerteilungen anzuschließen sind, der Einwirkung von Ferro- und Silbernitratlösungen ausgesetzt. Von jenen anderen Formen war eine durch Reduktion von trockenem Silberoxyd mit Wasserstoff bei 120°, eine andere durch Verdampfung des Metalls im Lichtbogen und elektrische Niederschlagung des Rauches dargestellt; beide haben die Besonderheit, daß sie bei ihrer Herstellung nicht mit Flüssigkeiten in Berührung gekommen sind. Außerdem benutzten wir auch Silber, das durch Reduktion von AgCl mit Formaldehyd und durch Fällung von $AgNO_3$ mit Hydrazinhydrat erhalten war. Eine nähere Charakteristik dieser Formen wurde bei früherer Gelegenheit gegeben[1]).

a) Ferrisalz wirkte in den Beobachtungszeiten von ca. 1 Jahr und mehr erst in n- oder 2n-Lösung merklich. Gele, die mit diesen Lösungen direkt gefällt und solche, die zuvor mit KNO_3 koaguliert und ausgewaschen waren, verhielten sich nicht erkennbar verschieden. In den amorphen dunkelgrauen Fällungen zeigten sich nach 3 Monaten metallisch glänzende weiße Pünktchen, die sich bei 800facher Vergrößerung als Polyeder, zum Teil deutliche Oktaeder erkennen ließen. Der ursprünglich wohl schon an der Grenze der Sichtbarkeit mikrokristalline Rauchniederschlag war nach 9 Monaten vollständig umkristallisiert; seine grauen Körnchen von unbestimmter Form waren in gut erkennbare Oktaeder verwandelt. Die hellgrauen porösen Klümpchen des mit Wasserstoff reduzierten Silbers zeigten sich schon nach 20 Tagen von kleinen Polyedern und zum Teil deutlichen Oktaedern durchsetzt. Auffallend und noch erklärungsbedürftig ist, daß im Silber von der Reduktion mit Formaldehyd und der Fällung mit Hydrazin unter gleichen Bedingungen keine Umwandlung beobachtet werden konnte.

Durch Zusatz von 2n- bis n-Natriumcitrat zur $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Lösung wurde die Bildung von Kristallen unterdrückt; schwächere Lösungen waren ohne Einfluß.

b) Unter n- bis 0,1n-Silbernitratlösung fanden sich in den Silbergelen nach 4 Monaten vereinzelte stark weißglänzende Punkte, die selbst bei stärkster Vergrößerung keine bestimmten Formen erkennen ließen und sich auch in weiteren Monaten nicht wesentlich vergrößerten, aber doch für Kristalle gehalten werden mußten. Beim Rauchsilber traten nach 10 Monaten scharf ausgebildete Polyeder, zum Teil Oktaeder aus den grauen Körnchen hervor (Fig. 5 und 6); das Silber aus Oxyd zeigte, etwas weniger deutlich, dieselben Erscheinungen (Fig 3 und 4), während beim Hydrazin- und Formaldehydprodukt wiederum selbst nach 18 Monaten noch keine Umkristallisation bemerkbar war.

Die Versuche beweisen jedenfalls, daß auf dem Umwege über die umkehrbaren Reaktionen $Ag + Fe^{\cdot\cdot\cdot} \rightleftarrows Ag^{\cdot} + Fe^{\cdot\cdot}$ und $Ag + Ag^{\cdot} \rightleftarrows Ag_2^{\cdot}$ Silber von mikroskopisch nicht erkennbarer kristalliner Beschaffenheit bei gewöhnlicher Temperatur in ausgebildete Kristalle umgewandelt werden kann; dabei scheint die erstere Reaktion deutlich die wirksamere zu sein.

5. Die Reduktionsreaktion $Ag^{\cdot} + Fe^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Ag + Fe^{\cdot\cdot\cdot}$.

Die Kristallbildung trat bei den vorausgehenden Versuchen erst bei verhältnismäßig hohen Konzentrationen von $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ bzw. $Ag^{\cdot}$ ein, wie sie in kolloiden Lösungen nicht in Betracht kommen. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, daß das Metall ursprünglich zwar in ziemlich hoher Dispersität, aber doch gegenüber seinem Zustand im Sol bereits in stark verdichteter Form vorlag. Es ist anzunehmen, daß der Effekt mit zunehmender Zerteilung des Metalls sich steigert; daneben ist aber auch zu beachten, daß die Bedingungen der Reaktion zum Beispiel in einem Leaschen Sol ganz andere sind, als in der Fe-Lösung mit Ag als Bodenkörper. Hierauf deutet schon der Umstand hin, daß das in ihnen sich bildende kristalline Silber in anderen Formen auftritt als bei den Umkristallisationsversuchen, bei denen durchweg die Bildung polyedrischer Kristalle beobachtet wurde. Nach sonstigen Erfahrungen kann hier namentlich dem Faktor der örtlichen Bindung der Reaktion eine Rolle zugedacht werden, da die Ag-Micellen selbst sicher zugleich das Agens enthalten.

Infolgedessen waren von einer genaueren Untersuchung der der Darstellung des Leaschen Silbers

[1]) Kohlschütter und Eydmann, A. 1, 398 (1913). — Kohlschütter und Tüscher, Z.El.Ch. 27, 225 (1921).

zugrunde liegenden Reduktionsreaktion unter besonderer Berücksichtigung ihrer topochemischen Beeinflussung weitere Aufschlüsse über die Ursache der Kristallisation aus kolloiden Metallösungen und der dabei auftretenden Ausbildungsformen des Metalls zu erhoffen. Demgemäß wurde die Einwirkung a) von Ferrosulfat aus Silbernitratlösung, b) von Silberlösung auf schwerlösliche Ferroverbindungen, sowie von Ferrosulfat auf schwerlösliche Silberverbindungen etwas näher betrachtet.

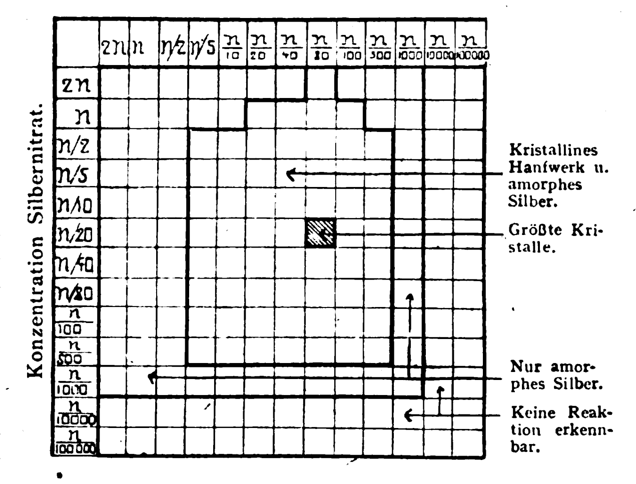
a) Einwirkung von Ferrosulfat auf Silbernitrat.

Die Reaktion schien sich für das Studium der hier in Frage stehenden Erscheinungen besonders zu eignen, weil sie in verhältnismäßig raschem Verlauf ersichtlich über den Solzustand zu mikro- und makrokristallinen Silberabscheidungen führt. Als formbeeinflussende Faktoren kamen in erster Linie Konzentration und Temperatur in Betracht. Im Hinblick auf die Leasche Darstellungsmethode von kolloidem Silber wurden auch Versuche mit Zusätzen von Natriumcitrat, weiterhin von Basen und Säuren, sowie verschiedenen indifferenten Flüssigkeiten ausgeführt. Schließlich kamen, um den Einfluß der stofflichen Natur des Reduktionsmittels bei sonst ähnlichen Nebenumständen festzustellen, an Stelle von Ferrosulfat auch Kobalto-, Cero- und Thallosalze zur Anwendung.

Die Reduktionsgemische wurden in kleinen abgedeckten Glasschälchen hergestellt, die eine direkte mikroskopische Verfolgung der Reaktion ermöglichten. Es wurde immer 1 cm³ der Silberlösung mit 1 cm³ der Ferrosalzlösung vermischt. Je nach der Konzentration kommt man zu ganz verschiedenen Bildungsformen des Silbers. Die Ergebnisse der Versuche mit Ferrosulfat lassen sich durch das folgende Schema darstellen.

Die verschiedenen Gebiete sind natürlich nicht durch so scharfe Grenzen getrennt, umfassen aber die Einzelversuche, bei denen das Resultat im einen oder andern Sinn zu buchen war. Jedenfalls ist die Bildung kristallinen Silbers an bestimmte Konzentrationen gebunden. Bei diesen war der Verlauf der Reaktion übereinstimmend folgender: Die Ausscheidung begann bei konzentrierteren Lösungen sofort, bei verdünnteren nach einigen Minuten mit einem raketenartigen Aufsteigen grauer Wölkchen vom Boden aus, die sich an der Oberfläche ausbreiteten und von da aus die ganze Flüssigkeit unter Blaufärbung erfüllten, um schließlich nach Übergang in Dunkelgrau als weißglitzerndes Kristallhaufwerk neben amorph flockigem Material auszufallen. Die Kristalle traten entweder frei, und zwar dann als dünne scharf umrandete Blättchen, oder trotz der schwachsauren Reaktion der Lösung in Verbindung mit Ferrihydroxydflocken (?) auf und zeigten in diesem Falle faden- oder schwertartige Formen. Temperaturerhöhung beschleunigte die Ausscheidung, ohne jedoch an den Formen etwas Wesentliches zu ändern (Fig. 8 und 9).

Wurde dem $Ag^{\cdot}$ $Fe^{\cdot\cdot}$-Gemisch 2n- bis n/60-Natriumcitratlösung zugefügt, so fiel bei allen Konzentrationen des ersteren amorphes schwarzes, graues oder braunrotes Material aus; verdünntere Citratlösungen als n/60 beeinflußten die ohne Zusatz erhältlichen Formen nicht. — Kleine Mengen von Ammoniak oder Natronlauge schienen langgestreckte, Säuren mehr blättrige Kristallformen zu begünstigen. Zusätze von Stärke, Gelatine, Glyzerin usw. bewirkten, daß an Stelle des kristallinen Haufwerks amorphes Silber auftrat, während Äther und Alkohol die Ausbildung langer Fäden und größerer Kristallflitter beförderten.



Die mit $Co^{\cdot\cdot}$-; $Ce^{\cdot\cdot}$-, $Tl^{\cdot}$-Salzen ausgeführten Versuche führten im großen und ganzen zu denselben Resultaten wie Ferrosulfat und mögen daher übergangen werden.

b) Örtlich gebundene Reduktion von Silber.

Bei den folgenden Versuchen handelt es sich um Reaktionen, die ebenfalls auf das Schema $Ag^{\cdot} + Fe^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Ag + Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ gebracht werden können, sich aber von den vorhergehenden dadurch unterscheiden, daß die Reduktion in der Hauptsache an einem festen Stoff lokalisiert ist; sie gehören also zum Typus der topochemischen Vorgänge, weswegen von ihnen sowohl hinsichtlich des Reaktionsverlaufes wie morphologisch besondere Verhältnisse erwartet werden konnten. Topochemische Bedingungen sind nun einerseits gegeben, wenn schwerlösliche $Fe^{\cdot\cdot}$-Verbindungen in $AgNO_3$, anderseits wenn schwerlösliche Ag-Verbindungen in Ferrosulfat gebracht werden.

Von den Ferroverbindungen eignete sich für diese Versuche wegen seiner geringen Löslichkeit und verhältnismäßigen Leichtigkeit der Reindarstellung am besten das Phosphat, während sich bei anderen Komplikationen aus dem Mangel dieser Eigenschaft ergaben. Bei allen Konzen-

trationen der Silberlösung, bei denen überhaupt eine Reaktion eintrat, konnte nur die Abscheidung von kristallinem Metall beobachtet werden; die Konzentration beeinflußte lediglich die Größe der auftretenden Gebilde. An der Oberfläche der grünblauen Phosphatkörner entstanden in 12 bis 24 Stunden mikroskopische faden- und schwertförmige Auswachsungen von derselben Art, wie sie bei den im übernächsten Abschnitt behandelten Reaktionen besonders ausgeprägt auftraten.

Die örtliche Bindung der Reaktionen durch Verwendung fester Silberverbindungen wurde zunächst am Verhalten des verhältnismäßig löslichen Oxyds in Ferrosulfatlösung verfolgt. In 2n- bis $^{n}/_{40}$-Lösung traten nach kurzer Zeit kristalline Silberformen an der Oberfläche der Oxydkörner auf; auch hier beeinflußte die Konzentration nur die Größe der Kristallbildungen; unter $^{n}/_{40}$-Lösung fand überhaupt keine sichtbare Reaktion mehr statt. Die Abscheidungen bestanden aus knolligen bis blättrigen Formen und kleinen Polyedern glänzenden Silbers (Fig. 10 u. 11).

Andere schwerlösliche Ag-Verbindungen, wie Nitrit, Sulfat, Sulfid, verhielten sich mehr oder weniger ähnlich.

III. Folgerungen aus den bisherigen Ergebnissen.

Die mitgeteilten Beobachtungen erlauben eine vorläufige Zusammenfassung und Auswertung für die Frage der Sammelkristallisation kolloider Metalle.

Möglichst reine, namentlich auch elektrolytarme Silber- und Goldsole sowie ihre unter Wasser aufgehobenen Gele liefern in $1^1/_2$ Jahren keine erkennbaren Kristalle, und selbst in sehr viel älteren Solen finden sich höchstens Ansätze zu einer kristallinen Teilchenvereinigung.

Der experimentelle Befund kann nach den Ausführungen in der Einleitung damit erklärt werden, daß die besondere Oberflächenbeschaffenheit der kristallinen Ultramikronen sie hindert, sich zu einem größeren Gitterverbande zusammenzuschließen. Insbesondere werden „Wasserhüllen“, die man nach vielen kolloidchemischen Erfahrungen anzunehmen hat, die einzelnen Micellen in solchem Abstande halten, daß die auf die Herstellung einheitlicher Kristalle hinwirkenden molekularen Feldkräfte stark geschwächt sind.

Diese Verhältnisse werden durch gegenteilige Erfahrungen bei anderen vergleichbaren Gebilden beleuchtet. Ein Gel, bei dem infolge der besondern Art seiner Entstehung derartige trennende Flüssigkeitsschichten fehlen und die Teilchen obendrein durch ihre Anordnung in einer Fläche zu naher Berührung gebracht sind, liegt im Spiegelsilber vor[1]). Infolgedessen kann hier das molekulare Feld in Wirksamkeit treten und ein Verwachsen der Gelteilchen veranlassen, wie sich an der Abnahme des elektrischen Widerstandes verfolgen läßt, der sich mit der Zeit mehr und mehr demjenigen des kompakten Silbers nähert. Bei sehr feinteiligen Metallschichten[1]) können bereits Gasadsorptionshäute die Teilchenvereinigung unterdrücken, die im Vakuum zu rascher Dispersitätsverminderung führt. In diesem Zusammenhang ist auch auf die Sammelkristallisation in glatten elektrolytischen Nickelschichten[2]) hinzuweisen, deren Bildung ja nicht anders als diejenige eines kolloiden Metalls eine an den Grenzen der kolloiden Dimensionen festgehaltene Kristallisation darstellt.

In keinem der genannten Fälle kommt es indessen zur Ausbildung eigentlicher kristalliner Formen, geschweige denn regelrechter Kristalle. Solche entwickeln sich vielmehr nur durch Angliederung atomar bzw. molekular isolierten Stoffs; die kristalline Umformung eines kolloiddispersen Materials erfolgt daher in Berührung mit seinem Dampf bzw. seiner Lösung oder in Temperaturgebieten, in denen ein lebhafterer Platzwechsel im Raumgitter möglich ist.

Soweit eine dieser Voraussetzungen in Frage kommt, wäre die Entstehung von Kristallen aus kolloiden Metallen auf dem Wege der isothermen Auflösung und Ausscheidung infolge von Differenzen in der Oberflächenenergie denkbar, da die Teilchen in Solen und Gelen zweifellos verschiedene Größe haben. Bei der äußerst geringen Löslichkeit der Metalle reicht jedoch dieser Faktor nicht aus, um in beobachtungsfähigen Zeiten Kristallbildung hervorzurufen. Wo daher kolloides Silber schon nach Monaten oder Wochen in Kristalle umgewandelt erscheint, muß dies unter Mitwirkung anderer Vorgänge zustande gekommen sein. In erster Linie kommen hierfür die zu Gleichgewichten strebenden Reaktionen

$$Ag + Fe^{\cdot\cdot\cdot} \rightleftarrows Ag^{\cdot} + Fe^{\cdot\cdot} \quad \text{und} \quad Ag + Ag^{\cdot} \rightleftarrows Ag_2^{\cdot}$$

in Betracht, da in den Kolloiden, auf die sich die bekannten Beobachtungen beziehen, mit dem Vorhandensein ihrer Komponenten gerechnet werden muß, und sie tatsächlich die Umkristallisation von dispersem Silber ermöglichen. Damit soll freilich nicht gesagt sein, daß in anderen Fällen nicht auch andere Agentien die gleiche Rolle übernehmen könnten.

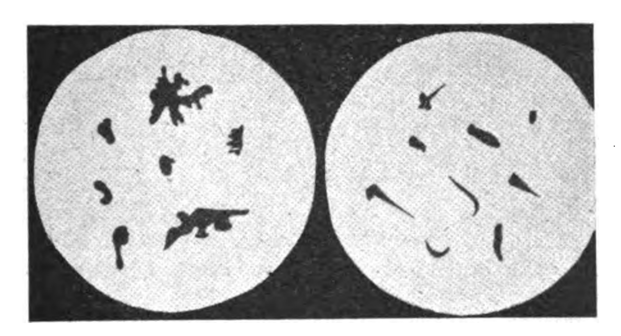
Unsere Versuche werden z. T. durch ältere Beobachtungen bestätigt bzw. ergänzt. Mehrfach[3]) wurde gefunden, daß sich der elektrische Widerstand von Silberspiegeln unter Ag-Lösungen verringert, während andrerseits auch eine Vermehrung desselben konstatiert wurde.

Beides steht nicht im Widerspruch, denn die

---

[1]) Kohlschütter u. Fischmann, A. **387**, 88 (1912).

[1]) Kohlschütter u. Noll, Z.El.Ch. **18**, 419 (1912).
[2]) Kohlschütter, Helv. **3**, 614 (1920).
[3]) Lüdtke, Ann.d.Physik **50**, 678 (1893); Grimm, Ann.d.Physik **5**, 310 (1901).



a. ca. 200 × b. ca. 2 ×
Fig. 1. Kristalle aus Leaschem Silber (Skizze).

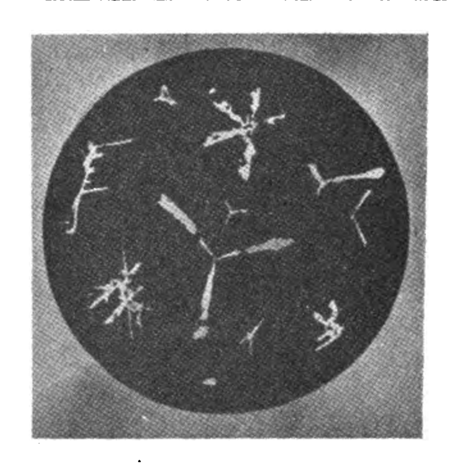


Fig. 2.
Reproduktion aus Zsigmondy, Kolloidchemie: Kristalle aus Leaschem Silber.

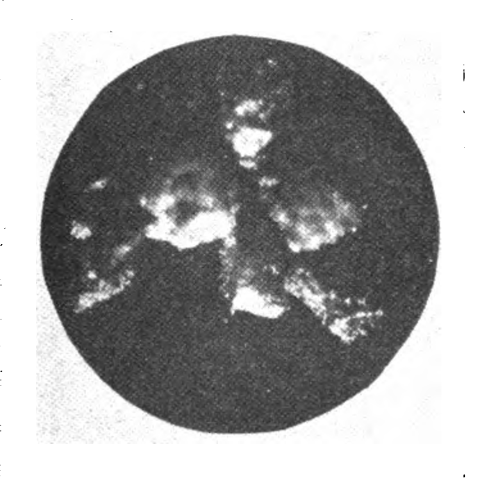


Fig. 3. Silber aus Ag_2O/H_2 bei 120°. 50 ×

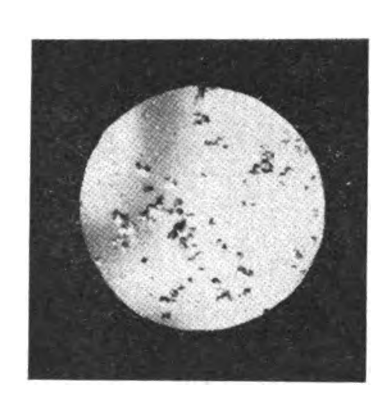


Fig. 4. Silber von Fig. 3 mit $AgNO_3$ behandelt. 50 ×

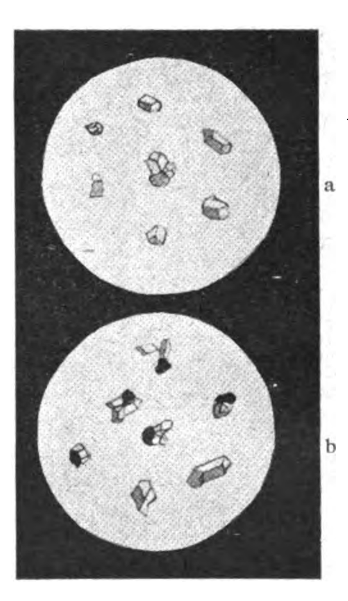


Fig. 5. Skizze nach Fig. 4 (a) und Fig. 7 (b). ca. 300 ×

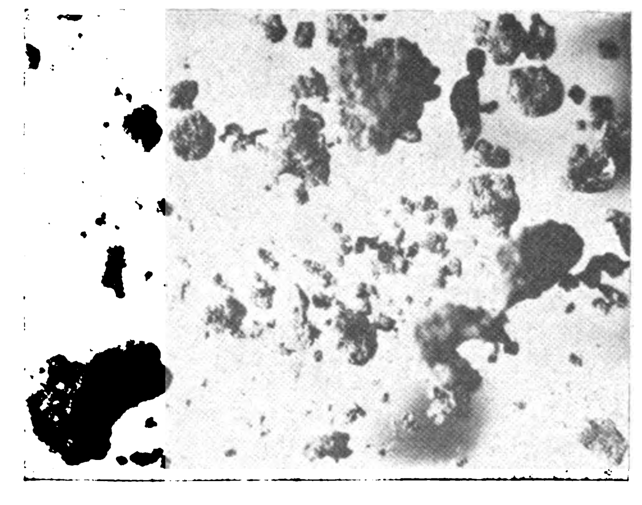


Fig. 6. Silber aus Rauch. 50 ×

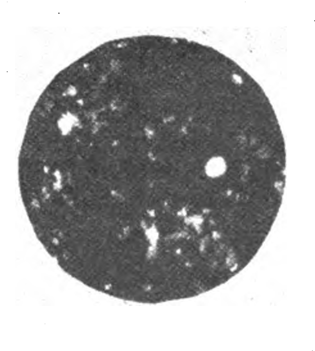


Fig. 7. Silber von Fig. 6 mit $AgNO_3$ behandelt.

durch die Ag-Ionen bewirkte Umkristallisation führt bei dünnen Schichten zu teilweisen Zerreißungen der zusammenhängenden Haut und damit einer Widerstandszunahme, während bei dickeren Schichten die entstehenden Kristalle in Berührung bleiben und durch die Verminderung der Übergangswiderstände zwischen vielen kleinen Teilchen den Gesamtwiderstand abnimmt. — Auch die Umwandlung des nach Kohlschütter und Toropoff[1]) an der Grenze des kolloiden Zustands stehenden mikrokristallinen schwarzen Elektrolytsilbers in gröbere Kristalle, die nach Mylius und Fromm[2]) durch konzentrierte Silberlösung vor sich geht, gehört hierher. Ferner hat schon F. Wöhler[3]) durch Einwirkung von $AgNO_3$ auf feinverteiltes Silber dendritische Kristalle erhalten und auch die von Choudhri[4]) bei der Behandlung von schwammigem Silber mit Salpetersäure beobachtete Bildung von langen nadelförmigen Kristallen ist wohl auf die gleiche Reaktion zurückzuführen.

Die Wirkung der Reaktion

$$Ag + Fe^{\cdot\cdot\cdot} \rightleftarrows Ag^{\cdot} + Fe^{\cdot\cdot}$$

geht nicht nur aus der Entwicklung sichtbarer Kristalle bei den erwähnten Versuchen von Kohlschütter und Eydmann hervor, sondern auch aus der durch Dispersitätsverminderung veranlaßten Änderung der Gleichgewichtskonstanten bei den Messungen von Pissarjewski[5]) sowie Dover[6]).

Der Nachweis der Wirksamkeit dieser Reaktionen genügt indessen zum Verständnis der in Solen beobachteten spontanen Kristallbildung nicht.

Die Umkristallisation hochdispersen Silbers wurde bei gewöhnlicher Temperatur und in immerhin langer Zeit nur mit konzentrierteren Lösungen erzielt. Dem entspricht auch, daß bei der Reduktion von Silberlösung mit Ferrosalz nur innerhalb eines gewissen Konzentrationsgebietes kristallines Metall auftritt, während außerhalb dieser Zone das Silber amorph bleibt, wie dies auch schon aus Versuchen von Rose[7]), Lea, Vogel[8]) und Petersen[9]) hervorgeht. Die Konzentrationen an $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ in den Leaschen Solen ist aber sicher sehr gering, da das Eisen in ihnen nur als schwerlösliches kolloides Ferrihydroxyd oder beständiger Citratkomplex vorhanden ist; an Ag-Ionen sind die nach der Wasserstoffmethode hergestellten Sole wahrscheinlich sogar relativ reicher; die gesamte Menge des auf die Micellen und die Flüssigkeit verteilten Elektrolyten ist jedoch nur ca. 10^{-4} n.

[1]) Z.El.Ch. **19**, 161 (1913).
[2]) B. **27**, 630 (1894).
[3]) A. **85**, 253 (1853).
[4]) Am.Soc. **37**, 2067 (1915).
[5]) Z.a.Ch. **58**, 399 (1908).
[6]) Diss. Breslau 1908. (Abeggs Hb. II, 1, S. 855.)
[7]) A. **51**, 214 (1857).
[8]) A. **117**, 316 (1862).
[9]) Ph.Ch. **8**, 601 (1891).

Es ist nun von Bedeutung, daß die Kristallentwicklung durch eine Lokalisierung der Reaktion infolge der Anwendung einer schwerlöslichen Reaktionskomponente unverkennbar befördert wird. Mit einer lokalen Zusammendrängung der reaktionsfähigen Stoffe ist aber in noch ausgesprochenerer Art in den Solen zu rechnen. Die fremdstofflichen Beimengungen sind jedenfalls mit den Metallmicellen nicht nur in Gestalt umhüllender Schichten vereinigt, sondern die Micellen selbst enthalten jene als wesentliche Bestandteile, wobei wohl zwischen chemischer und adsorptiver Bindung kein grundsätzlicher Unterschied gemacht zu werden braucht. Die Bedingung örtlicher Reaktionsbindung ist hierdurch in gesteigertem Maße gegeben, und die Kristallbildung in kolloiden Metallösungen erscheint danach als sehr charakteristische Äußerung einer intramicellaren chemischen Umsetzung.

Ob vorausgehende Koagulation eine für die Kristallisation förderliche Vorstufe ist, wird davon abhängen, wie weit bei der Flockenbildung infolge des Adsorptionsrückgangs das chemisch wirksame Agens von den Teilchen entfernt wird. Bei rascher und vollständiger Ausflockung durch Elektrolytzusatz, wie wir sie bei den ungeschützten Solen vorgenommen haben, oder bei der unmittelbaren Fällung feinteiligen Metalls wird dies weitgehend geschehen; infolgedessen kommt es trotz vermehrter Annäherung der Teilchen nicht zur nachträglichen Kristallbildung. Bei langsamer freiwilliger Koagulation kann das Agens in den Flocken bleiben und die Konzentrierung des kristallisierbaren Materials wird der Entwicklung größerer Kristalle günstig sein; infolgedessen konnten wir selbst in den Ag-armen alten Solen die Anfänge einer Sammelkristallisation in Form disperser Häute beobachten, deren Beschaffenheit auf einen Zusammenhang mit ursprünglich vorhandenen Kolloidflocken hinzuweisen scheint.

Wenn wir bei den hochdispersen Silberformen von der Hydrazin- und Formaldehydreduktion keine Umkristallisation unter Bedingungen beobachten konnten, bei denen eine solche an Gelen eintrat, so liegt dies vielleicht daran, daß in diesen Fällen die Teilchen infolge von nicht entfernten Umhüllungsschichten für das Reagens weniger zugänglich sind, oder die Bildung von Kristallen durch Fremdstoffspuren in bekannter Weise behindert wird. Hierfür würde auch sprechen, daß im Gegensatz dazu sich an den auf trockenem Wege gewonnenen Formen auffallend schnell Kristalle entwickelten.

Man kann diese Vorgänge als Sammelkristallisation bezeichnen, es ist aber nützlich hervorzuheben, daß die Kristallbildung nicht durch Zusammenschluß kleinerer kristalliner Teilchen, sondern durch eine chemische „Reifungs"-Reaktion erfolgt. Grundsätzlich scheint dies keinen Unterschied gegenüber der

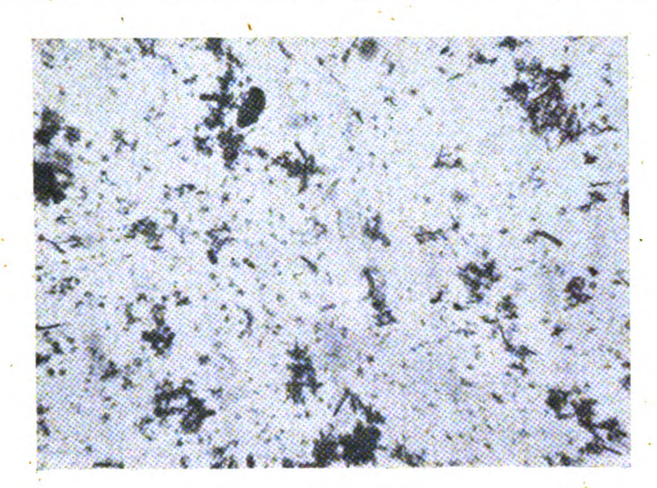


Fig. 8. $^{n}/_{20}$ $Ag^{\cdot}$ + $^{n}/_{80}$ $Fe^{\cdot}$.

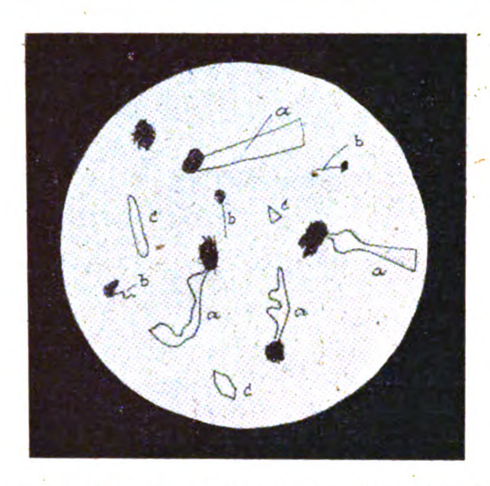


Fig. 9. Formen von Fig. 8 (Skizze). ca. 800 ×

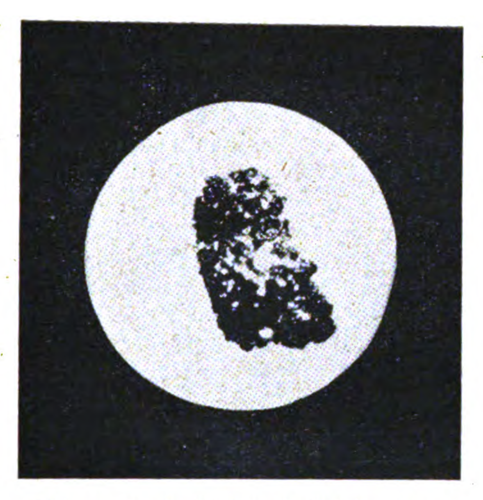


Fig. 10. Ag_2O (fest) + $^{n}/_{90}$ $FeSO_4$. 50 ×



Fig. 11. Skizze nach Fig. 10. ca. 300 ×



Fig. 12. PbS + n $AuCl_4Na$. 50 ×

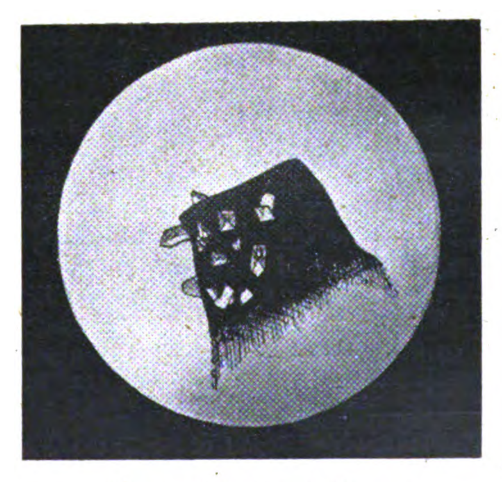


Fig. 13. Skizze nach Fig. 12.

isothermen Umkristallisation durch unmittelbare Auflösung zu bedeuten, da der Prozeß wegen der Beteiligung von Ionen über die Lösung gehen muß und auch anzunehmen ist, daß die kleineren Teilchen zuerst aufgenommen werden. Die Differenz der Oberflächenenergie verschieden großer Teilchen jedoch tritt, wenn ein umkehrbarer chemischer Vorgang eingeführt wird, als Triebkraft der Umformung in den Hintergrund, während dem molekularen Felde keine andere Leistung zugemutet wird, als bei der normalen Kristallisation überhaupt. Die Betonung des chemischen Charakters ist auch deswegen wichtig, weil mit den in der Lokalisierung liegenden Bedingungen der Reaktion wahrscheinlich auch die besondere Ausbildungsform zusammenhängt, in der das kristalline Silber in kolloiden Lösungen auftritt. — Der Wunsch, hierüber bestimmte Anhaltspunkte zu gewinnen, veranlaßte die im nächsten Abschnitt kurz mitgeteilten Versuche. Aus ihnen ergibt sich zwar noch keine vollgültige Erklärung, aber doch eine Andeutung, in der sie vielleicht zu suchen ist und der Hinweis auf einen Faktor, dem möglicherweise bei den beobachteten Erscheinungen größere Bedeutung zugeschrieben werden muß, als bisher angenommen wurde.

IV. Beobachtungen über die Kristallisationsformen des Silbers.

Die folgenden Beobachtungen ergaben sich bei Versuchen, die im Anschluß an die Einwirkung von $AgNO_3$ auf schwerlösliche Ferroverbindungen mit anderen festen reduzierend wirkenden Substanzen gemacht wurden.

An Kupferoxydul in $AgNO_3$ traten — bei Anwendung von n-Lösung nach einigen Minuten, bei $^n/_{10}$-Lösung nach einigen Stunden — schon mit bloßem Auge sichtbare, feine Fäden von weißglänzendem Silber auf, die von den gleichzeitig geschwärzten Oxydulaggregaten mit einer mittleren Anfangsgeschwindigkeit von ca. 0,3 mm in 5 Min. in die Lösung hineinwuchsen. Unter dem Mikroskop konnten daneben auch Formen beobachtet werden, wie sie z. T. schon bei den vorhergehenden Versuchen zu erwähnen waren, die langen, häufig auf große Strecken schnurgeraden Fäden, die vielfach in einer polyedrisch begrenzten Verdickung endigten und auch an Knickpunkten oft Wülste zeigten, wurden dort jedoch nicht beobachtet (Fig. 14). Die Abscheidung schien anfänglich einfach auf die Natur der Cuproverbindung als Reduktionsmittel zurückführbar zu sein; wie wir nachträglich feststellten, finden sich über diese Reaktion schon mehrfach Angaben[1]), in denen z. T. auch die eigentümliche Form bemerkt wird. Als aber an Stelle des Oxyduls Kupferoxyd angewendet wurde, entwickelten sich dieselben Fäden, deren Entstehung nunmehr rein chemisch nicht ohne weiteres erklärbar war.

Infolgedessen setzten wir eine sehr große Zahl andrer Oxyde und Sulfide der Einwirkung von Silbernitrat aus. Die Verbindungen wurden größtenteils selbst nach den Methoden der quantitativen Analyse hergestellt, da nur kleine Mengen nötig waren; daneben wurden sie von verschiedenen Firmen in ihrer reinsten Handelsform bezogen. Die Präparate eines Stoffes verschiedener Herkunft verhielten sich durchaus gleich.

Für die Versuche wurden Proben der festen Substanzen in Schälchen von 3 cm^3 Inhalt mit n-$AgNO_3$ versetzt und unmittelbar unter dem Mikroskop beobachtet.

Von den untersuchten Substanzen gab eine größere Gruppe dunkle Niederschläge, bei denen nicht immer entschieden werden konnte, ob es sich um Metall oder nur Oxyd entsprechend der von Biltz und Zimmermann[1]) untersuchten Reaktion handelte; bei vielen anderen war keine Wirkung zu beobachten; die folgenden reagierten unter Ausscheidung von Fäden und sonstigen langgestreckten Formen:

BeS, BaO, BaO_2, Ti_2O_3, V_2S_3, MoO_2[2]), Fe_3O_4, Co_2O, CuO, Cu_2S, ZnO (im Licht), ZnO_2, ZnS, SnO (H_2O), SnS, PbO, PbS[3]).

Da es sich für uns nur um die Frage der Entstehung kristallinen Silbers handelte, haben wir uns lediglich mit letzteren weiter beschäftigt.

Die Ausbildungsformen des Silbers stimmten bei allen im wesentlichen überein und entsprachen auch denen, die Kohlschütter und d'Almendra[4]) bei der topochemischen Reaktionsbeeinflussung durch ZnO beobachtet haben. Die typischen Formen sind in Fig. 16 skizziert. Bei einzelnen fällt die Übereinstimmung mit den in Fig. 9 abgebildeten Formen von der Abscheidung bei der $Ag^{\cdot}/Fe^{\cdot\cdot}$-Reaktion auf.

Die stoffliche Natur der Verbindungen ist auf die Entwicklungsform nicht ohne Einfluß, tritt aber zurück; ebenso geben verschiedene Modifikationen (z. B. PbO) und Bildungsformen des gleichen Stoffes denselben Effekt.

Zum Vergleich wurden mit den Verbindungen, die mit $AgNO_3$ unter Fadensilberbildung reagierten, Versuche mit $AuCl_4Na$ angestellt. Meist trat auch hier Metallabscheidung ein, doch war das Gold

[1]) Gladstone, Report of the British Assoc. f. adv. of sc. 1872. — Geuther, A. **114**, 121 (1864). — Sabatier, C.r. **124**, 363 (1897). — Rose, l. c.

[1]) Biltz u. Zimmermann, B. **40**, 4979 (1907).

[2]) Die Bildung kristalliner Silberblättchen an MoO_2 wurde schon von Smith u. Skinn (Z.a.Ch. **7**, 47 (1894) beobachtet.

[3]) Zu den Versuchen mit Sulfiden sei erwähnt, daß Herrmann [Ber. **6**, 748 (1873)] u. Schneider (A. **152**, 471 (1873), **154**, 295 (1875) kristalliertes — an Cu_2S und CuS — körniges, Masing (J. **3** (1889) und Skey (B. 374 (1871) an Pyrit nadelförmiges Silber erhielten.

[4]) Kohlschütter u. d'Almendra, Ber. **54**, 1961 (1921).





Fig. 14. $Cu_2O + n\ AgNO_3$. 200 ×



Fig. 15. $BeS + n\ AgNO_3$. 170 ×
(In der Mitte BeS, oben und unten breite Silberabscheidung durch Fäden mit dem Ausgangskörper verbunden.)

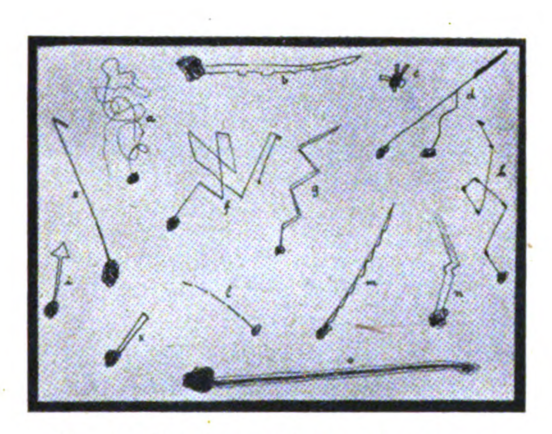


Fig. 16. Skizze verschiedener Fadenformen.



Fig. 17. $Cu_2O + n\ AgNO_3$ (80°). 20 ×



Fig. 18. Skizze zu Fig. 17.
Schraffiert = Ag-Kristalle.



Fig. 19. Struktur eines Kristalls von Fig. 17. 80 ×

seiner geringeren Kristallisationsfähigkeit entsprechend gewöhnlich nur in gelben oder braunen, manchmal grün durchsichtigen losen Häuten oder Überzügen vorhanden. Bei ZnO_2 und besonders deutlich bei PbS waren an der Oberfläche kleine Polyeder zu erkennen; Fäden usw. konnten nie beobachtet werden. (Fig. 12, 13.)

Durch Dunkelversuche wurde festgestellt, daß außer bei ZnO die Silberabscheidung bei keiner der untersuchten Verbindungen durch Licht hervorgerufen wird. Der Einfluß der Konzentration der Ag-Lösung und Temperatur wurde wegen Übereinstimmung der Erscheinungen bei allen andern wirksamen Substanzen nur bei Cu_2O verfolgt. Die Konzentration wirkte auf die Größe der Gebilde, nicht auf die typische Form; mit $^n/_{100}$-$AgNO_3$ konnten nur mikroskopische Fäden, mit $^n/_{10}$-Lösung solche bis 3 cm Länge erhalten werden. Bei 80° erfolgte die Silberausscheidung bedeutend rascher; an Stelle der langen Fäden entstanden kurze schwertförmige Auswachsungen, die eine eigentümliche Streifung und Zwillingsnaht zeigten, wie sie bei gewöhnlicher Temperatur an flachen Fäden nicht zu sehen war. (Fig. 17, 18, 19.)

Die Anwendung von Komplexsalzen unterdrückte die Fadenbildung vollständig; das Oxydul wurde nur grau überzogen. Wurde die Substanz am Boden des Schälchens mit einer Kollodiumhaut bedeckt und dann erst mit der Silberlösung versetzt, so entstanden außerhalb der Membran neben kurzen Fäden größere fächer- und blattförmige Metallausscheidungen. —

Bei der Beurteilung der an den verschiedenen Substanzen beobachteten Silberbildungen gehen wir vorläufig von der vielleicht nicht völlig berechtigten Annahme aus, daß die übereinstimmenden Abscheidungsformen auf einen gleichartigen Vorgang hinweisen.

Das Gemeinsame der in diesem Abschnitt behandelten Reaktionen, das sie zugleich mit den vorausgehenden Versuchen verbindet, liegt in dem Umstande, daß die Silberabscheidung von einem festen Körper ausgeht und in die Lösung getragen wird. Diesem topochemischen Moment ist in erster Linie der formbestimmende Einfluß zuzuschreiben. Die Metallbildung ist aber in mehreren der untersuchten Fälle rein chemisch nicht zu verstehen, denn selbst die Anwesenheit nicht nachweisbarer reduzierender Verunreinigungen könnten nicht die im Verhältnis zu den angewendeten Substanzmengen beträchtliche Silberabscheidung erklären. Auch deren Formen sind für chemische Metallfällungen ungewöhnlich, während sie bis in Einzelheiten an solche erinnern, die vielfach durch Elektrolyse erhalten werden. Es liegt daher nahe, auch hier nach der Möglichkeit einer elektrolytischen Bildung zu fragen.

Beim Kupferoxydul konnte unmittelbar bewiesen werden, daß ein elektrolytischer Prozeß im Spiel ist: Wenn zwei von verschiedenen Oxydulkörnern ausgehende Fäden zusammentreffen, so wächst nur der eine weiter, jedoch in doppelter Stärke; m. a. W.: die reduzierende Wirkung ist durch Vereinigung zweier solcher Systeme verdoppelt worden. Diese Beobachtung, die wiederholt unzweifelhaft gemacht wurde, ist in Fig. 16, d angedeutet. In diesem Falle ist auch der elektromotorische Vorgang klar, da das Oxydul mit Wasser unter Kupferbildung reagiert; seine Wirkung geht also unmittelbar in die Fällung eines Metalls durch ein anderes von größerer Ionisierungstendenz über. Nach der Entstehung der ersten Silberkeime liegt dann ein regelrechtes kurzgeschlossenes Element vor, wobei das nach Sabatier[1]) bei dieser Reaktion auftretende schwerlösliche basische Nitrat möglicherweise die Rolle eines kolloiden Diaphragmas übernimmt, wie die Kollodiumhaut in dem oben erwähnten Versuch. Eine Kette nun, bei der nach Entstehung eines Silberkeims die Reaktion als elektrolytischer Prozeß weitergeht, wird sich auch in anderen Fällen ausbilden können.

Die erste Metallabscheidung kann verschiedene Ursachen haben: das Reduktionsvermögen der Verbindung selbst oder den Einfluß des Lichts, unter Umständen auch reduzierende Verunreinigungen (z. B. Spuren von Cu oder Cu_2O in CuO). Wenn in solchen Fällen die Reaktion sich fortsetzt, so dürfte dies auf eine elektromotorische Kraft zurückzuführen sein, die durch den Konzentrationsunterschied an Ag-Ionen unmittelbar am festen Pulver gegenüber der Lösung entsteht, sei es durch Adsorption, sei es durch Verarmung infolge einer anfänglichen chemischen Ausscheidung.

Dafür, daß speziell die Fadensilberbildung in solcher Weise zustande kommt, spricht eine Beobachtung, die bei der Silberfällung durch metallisches Kupfer gemacht wird. Wird ein bis auf wenige Millimeter eingeschmolzener Kupferdraht in $Ag^{\cdot}$-Lösung gebracht, so setzt sich unmittelbar auf dem Drahtende Silber in bekannter Weise grau-amorph bis weißkristallin in haftender Schicht ab. Verbleibt diese erste Abscheidung in der Lösung, so bilden sich von hier aus nach 3 bis 4 Tagen feine Silberfäden von derselben Form, wie sie bei den Versuchen mit Cu_2O erhalten wurden. Sie wachsen u. U. wochenlang langsam bis zu bedeutender Gesamtlänge weiter (in einem Falle haben wir 30 cm gemessen!) und lassen oft eine sehr regelmäßige Feinstruktur erkennen. Das Auftreten dieser von der ersten Abscheidung zeitlich deutlich getrennten Fadenbildung ist wohl damit zu erklären, daß infolge der ersten Abscheidung am Kupfer die Lösung zwischen dem Silberbeschlag gegenüber den weiter außen liegenden Teilen an Ag verarmt und damit eine Konzentrationskette — wiederum vielleicht unter Mitwirkung schwerlöslicher kolloider Zwischen-

[1]) l. c.



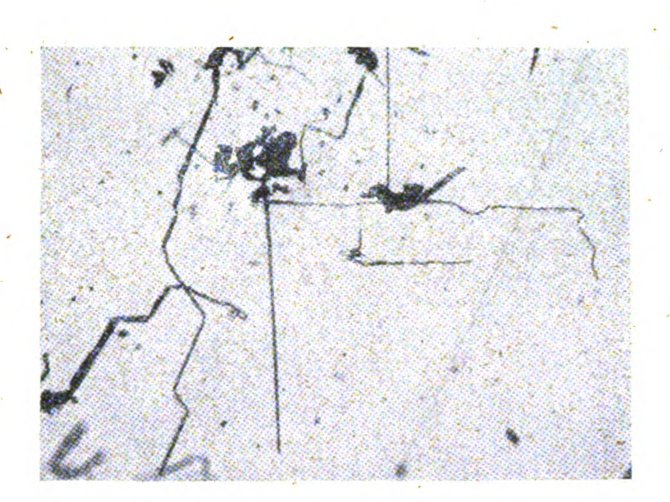


Fig. 20. $Cu_2S + n - AgNO_3$. 170 ×

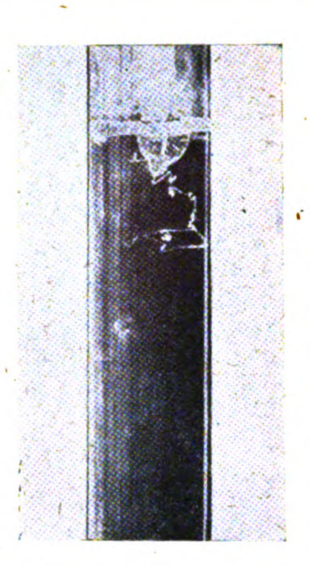


Fig. 21. $Cu^{\cdot} + AgNO_3$.

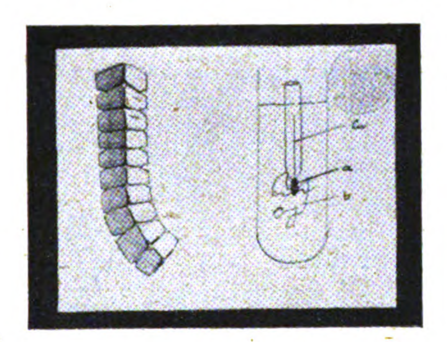


Fig. 22. Skizze zu Fig. 21.
Links: Struktur eines Fadens. 300 ×
Rechts: a) Kristalle.
b) Faden (nach 4 Tagen entstanden).

schichten — entsteht, so daß wir einen der sog. autogenen Bleibaumbildung nach der Auffassung von Thiel[1]) analogen Effekt vor uns haben. Die Ausscheidung von Silber durch das Metall entspräche dann der chemischen Reduktion durch die schwerlöslichen Oxyde bzw. Sulfide unter Bildung von Silberkeimen, das Auftreten der langen Fäden der bei jenen Verbindungen beobachteten Bildung schwert- und fadenförmigen Metalls, — in beiden Fällen durch die Wirkung einer Konzentrationskette.

Die Verwandtschaft der in Solen und im Anschluß an eine primäre Kolloidbildung bei der Reduktion von $AgNO_3$ mit $FeSO_4$ gefundenen kristallinen Formen legt dann aber auch den Gedanken nahe, daß sie dort ebenfalls durch Mitwirkung elektromotorischer Kräfte zustande kommen. Die Möglichkeit der Bildung lokaler Elemente scheint durchaus gegeben, wenn man die an makro- und mikroskopischen Kombinationen gewonnenen Erfahrungen in das Gebiet kleinerer Dimensionen übertragen darf, doch sehen wir von der Diskussion ihrer denkbaren Ausführungsformen ab, bis weiteres Beobachtungsmaterial vorliegt. Solches zu beschaffen ist nicht nur für die Frage der in kolloiden Systemen möglichen chemischen Vorgänge wichtig, von denen die Kristallbildung ja nur ein Spezialfall ist, sondern hat auch ein spezielles elektrochemisches Interesse, insofern bei der elektrolytischen Metallabscheidung möglicherweise das Auftreten kolloider Vorformen in Betracht zu ziehen ist und die Elektrodenvorgänge von den hier berührten Erscheinungen nicht unbeeinflußt sein würden.

[1]) Ber. **53**, 1066 (1920); **54**, 2755 (1921).

Zusammenfassung.

1. In kolloiden Silberlösungen ist wiederholt das Auftreten von Silberkristallen beobachtet und teils thermodynamisch als Folge des Löslichkeitsunterschiedes verschieden großer Teilchen, teils als unmittelbare Sammelkristallisation ultramikroskopischer Kriställchen infolge der Wirkung eines „molekularen Feldes“ erklärt worden. Beide Deutungen begegnen Bedenken, einerseits wegen der äußerst geringen Löslichkeit des metallischen Silbers, anderseits wegen der Oberflächenbeschaffenheit kolloider Teilchen, und es ist vielmehr an die Mitwirkung chemischer Reaktionen zu denken.

2. Versuche ergaben, daß während 18 Monaten in Leaschen Solen sich deutliche Kristalle bilden können; bei reinen Solen, die durch Reduktion von Silberoxyd mit Wasserstoff hergestellt waren, konnten nur in einer 12 Jahre alten Lösung Ansätze einer Kristallbildung konstatiert werden. Ebensowenig traten in derselben Zeit in elektrolyt- und schutzkolloidfreien Gelen unter Wasser sichtbare Kristalle auf.

3. Durch Einwirkung von $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$- oder $Ag^{\cdot}$-Ionen auf koagulierte Gele und andere Bildungsformen

des Silbers entstehen z. T. gut ausgebildete Polyeder. Auch bei der Reduktion von Ag˙-Lösungen mit Fe˙˙, die vorübergehend kolloiddisperses Metall liefern, bilden sich innerhalb eines gewissen Konzentrationsgebietes kristalline Formen.

4. Die Lokalisierung der gleichen Reaktion durch Anwendung fester Fe˙˙-Verbindungen in Ag˙-Lösung und fester Ag˙-Verbindungen in Fe˙˙-Lösung befördert die Kristallbildung.

5. Hiernach erfolgt die Kristallbildung in kolloiden Lösungen durch einen Reifungsprozeß infolge Einbeziehung des Silbers der Micellen in die umkehrbaren Reaktionen $Ag + Fe^{\cdot\cdot\cdot} \rightleftarrows Ag^{\cdot} + Fe^{\cdot\cdot}$ und $Ag + Ag^{\cdot} \rightleftarrows Ag^{\cdot}_2$, wobei dem topochemischen Moment der räumlichen Zusammendrängung der Reaktionskomponenten in und an den kolloiden Teilchen wahrscheinlich sowohl für den Eintritt der Reaktion als auch die spezifische Ausbildungsform des kristallinen Silbers maßgebende Bedeutung zukommt.

6. Beobachtungen an verschiedenen Oxyden und Sulfiden lassen vermuten, daß bei der Kristallbildung in kolloiden Systemen elektromotorische Wirkungen infolge der Entstehung chemischer oder auf Konzentrationsunterschieden beruhender Ketten beteiligt sind.

Bern, Anorgan. Labor. der Universität.

(Eingelaufen 14. Oktober 1922.)

ZUR THEORIE DER POLARISATION DER ELEKTROLYTISCHEN SAUERSTOFFENTWICKLUNG.

Erste Mitteilung: ÜBER DAS ANODISCHE VERHALTEN DES KOBALTS IN ALKALILAUGE.

Von *G. Grube* und *O. Feucht*.

(Aus dem Laboratorium für physikalische Chemie und Elektrochemie an der Technischen Hochschule Stuttgart.)

I. Einleitung.

Es ist eine bekannte Tatsache, daß die elektrolytische Entwicklung des Sauerstoffs sich nicht reversibel durchführen läßt, sondern daß hierfür in jedem Falle ein höherer Spannungsbetrag aufzuwenden ist, den man als die Überspannung des Sauerstoffs bezeichnen kann, und der von der Art des Anodenmetalles und von den sonstigen Versuchsbedingungen, wie z. B. Stromdichte und Temperatur, abhängig ist. Das Auftreten dieser Polarisation der Sauerstoffentwicklung muß man, da sie so stark von der Art des Elektrodenmaterials abhängig ist, darauf zurückführen, daß die anodisch entladenen Sauerstoffatome nur träge in molekularen gasförmigen Sauerstoff übergehen und infolgedessen der atomare, sehr reaktionsfähige Sauerstoff rein chemisch mit dem Elektrodenmetall reagiert, indem er mit diesem höhere Oxyde bildet, die sekundär unter Entwicklung gasförmigen Sauerstoffes zerfallen. Es sind dann die Entstehungs- und Zersetzungsgeschwindigkeiten dieser Oxyde, die das Potential der Sauerstoffentwicklung bestimmen, und zwar konnten für einige Elektrodenmetalle bereits die Oxyde identifiziert werden, die die Sauerstoffentwicklung vermitteln. So beginnt an einer platinierten Platinelektrode in $2\,n\text{-}H_2SO_4$ bei kleinen Stromdichten die anodische Sauerstoffentwicklung nach Überschreiten des Anodenpotentiales $\varepsilon_h = +1{,}5$ V. Dasselbe Potential in demselben Elektrolyten zeigt auch eine mit Platintrioxyd bedeckte Platinelektrode, wenn sie frisch hergestellt ist. Dieselbe entwickelt freiwillig gasförmigen Sauerstoff. Man muß deshalb annehmen, daß am platinierten Platin bei kleinen Stromdichten das genannte Oxyd die Sauerstoffentwicklung vermittelt, dem sich vielleicht bei größeren Stromdichten noch ein höheres Platinoxyd beigesellt[1]). Am Nickel in Alkalilauge ist es nach den Versuchen von Foerster[1]) aller Wahrscheinlichkeit nach das Nickeldioxyd, über welches im Sinne der Gleichung

$$4\,NiO_2 \rightleftarrows 2\,Ni_2O_3 + O_2$$

die Sauerstoffentwicklung erfolgt.

Es erscheint wünschenswert, daß die theoretische Anschauung, nach welcher die Polarisation der Sauerstoffentwicklung letzten Endes auf einer chemischen Reaktion der entladenen Sauerstoffatome mit dem Anodenmetall beruht, auf eine etwas breitere experimentelle Grundlage gestellt wird. Einen Weg hierzu gibt die Untersuchung des anodischen Verhaltens von solchen Metallen in Alkalilauge, die in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten, wohl definierte Oxyde der verschiedenen Wertigkeitsstufen liefern und gegenüber Lauge im aktiven und passiven Zustand auftreten können. Von den hier in Betracht kommenden Metallen haben wir bisher das Kobalt, Eisen und Mangan untersucht. Über das Verhalten des Kobalts wird nachstehend berichtet, die mit Mangan und Eisen gewonnenen Ergebnisse folgen demnächst.

Von Tubandt[2]) wurde festgestellt, daß ein Kobaltblech anodisch unter geeigneten Versuchsbedingungen in Alkalilauge quantitativ zweiwertig unter Bildung einer tiefblauen Flüssigkeit in Lösung geht. Dieser Vorgang wird begünstigt durch starke Alkalikonzentration, hohe Temperatur und niedere Stromdichte. Foerster und Traun[3]) konnten diesen Befund bestätigen und fanden, daß eine Kobaltanode, nachdem sie eine Zeitlang anodisch in Alkalilauge in Lösung gegangen ist, plötzlich passiv wird und Sauerstoff entwickelt, während sie sich gleichzeitig mit einer schwarzen Oxydschicht bedeckt.

[1]) G. Grube, Z.El.Ch. **16**, 621 (1910); **24**, 237 (1918).

[1]) F. Foerster, Z.El.Ch. **13**, 414 (1907).
[2]) C. Tubandt, Z.a.Ch. **45**, 368 (1905).
[3]) Foerster, Elektrochemie wäßriger Lösungen, III. Aufl., S. 425 (1922).

II. Arbeitsplan und Versuchsanordnung.

Zum Zweck der systematischen Untersuchung des anodischen Verhaltens gegenüber Alkalilauge erschien es notwendig, die Grenzen festzulegen, innerhalb deren das Kobalt sich aktiv verhält. Dies geschah durch Aufnahme der anodischen Stromdichtepotentialkurven des Kobalts gegenüber Alkalilauge verschiedener Konzentration und Temperatur. Sodann wurde das Potential des Kobaltes gegenüber den blauen Lösungen, die bei seiner anodischen Auflösung in starker Kalilauge entstehen und das Kaliumkobaltit K_2CoO_2 bzw. $KHCoO_2$ enthalten, gemessen, darauf die elektrolytische Oxydation einer solchen Kobaltitlösung an einer Platinelektrode ausgeführt und die dabei auf dem Platin auftretenden Kobaltoxyde identifiziert und endlich die Rolle, die diese Oxyde bei der anodischen Sauerstoffentwicklung am Kobalt spielen, diskutiert.

Für die Versuche wurden Bleche aus reinstem Kobalt benötigt, die dadurch erhalten wurden, daß auf einem Platinblech aus mit Ammonsulfat versetzter stark ammoniakalischer Lösung von chemisch reinem Kobaltsulfat das Kobalt elektrolytisch abgeschieden wurde. Für die Herstellung des chemisch reinen Kobaltsulfates stand ein nicht ganz reines Salz zur Verfügung, das neben 2,6% Nickelsulfat noch Spuren von Eisen und Aluminium enthielt. Dasselbe wurde von Eisen und Aluminium befreit und vor allem die Abtrennung des Nickels mit großer Sorgfalt vorgenommen. Dabei wurde die Hauptmenge des Nickels durch Ausfällen des Kaliumkobaltinitrits entfernt, der ausgewaschene Niederschlag nochmals gelöst und darauf die letzten Spuren Nickel mit Dimethylglyoxim abgeschieden. Das Filtrat war darauf nickelfrei, es wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand zur Zerstörung des überschüssigen Dimethylglyoxims mit konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht und schwach geglüht und das so erhaltene Salz für die Versuche verwendet.

Für die Aufnahme der Stromdichtepotentialkurven wurde eine bei früheren Arbeiten ähnlicher Art angewandte Versuchsanordnung benutzt. Als Elektrolysierzelle diente ein rechteckiger Glastrog von 200 cm^3 Inhalt, der durch einen Gummistopfen luftdicht abgeschlossen war. Der Gummistopfen enthielt eine Anzahl Bohrungen, durch welche geführt waren eine zylindrische als Kathodenraum fungierende Tonzelle, die Stromzuführung der Kobaltanode, ein Glasrührer mit Quecksilberdichtung für den Anodenraum, ein Thermometer, Gaszu- und -ableitungsrohr für den Anodenraum, sowie der elektrolytische Heber, der die Kobaltanode mit der Normalelektrode verband. Die Kobaltanode, ein rechteckiges mit Kobalt überzogenes Platinblech von den Dimensionen 4,4 · 4,5 cm, lag der einen Schmalseite des Glastroges dicht an, sie wurde durch das untere kapillar ausgezogene und rechtwinklig umgebogene Ende des elektrolytischen Hebers gegen die Wand gedrückt, so daß nur ihre Vorderseite von Stromlinien getroffen wurde. Der elektrolytische Heber, der mit dem Elektrolyten der Zelle gefüllt war, verband über ein Puffergefäß, das gesättigte Chlorkaliumlösung enthielt und einen zweiten, mit n-Chlorkaliumlösung versehenen Heber die Kobaltanode mit der Kalomelnormalelektrode zu einem galvanischen Element, dessen EMK jeweils bestimmt wurde. Bei der Berechnug des Potentials der Kobaltelektrode wurde jenes der Normalelektrode zu $\varepsilon_h = +0{,}286$ V bei 18° angenommen und eventuell auftretende Flüssigkeitsketten nicht berücksichtigt.

III. Die anodischen Stromdichtepotentialkurven von Kobalt in Kalilauge.

Mit der beschriebenen Versuchsanordnung wurden die anodischen Stromdichtepotentialkurven des Kobalts in Kalilauge verschiedener Konzentration bei 25 und 90° aufgenommen. Vor jedem Versuch wurde, nachdem der Elektrolyt in die Zelle eingefüllt war, die Luft über der Lösung durch Wasserstoff verdrängt, darauf die Kobaltelektrode kathodisch bis zur lebhaften Wasserstoffentwicklung polarisiert und dann nach Wenden des Stromes mit der Messungsreihe begonnen; während der Messungen wurde der Elektrolyt lebhaft gerührt. Die Messungsergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. (Tabelle 1 siehe nächste Seite.)

Bei den Versuchen wurden folgende Beobachtungen gemacht: Während in 0,02 n-KOH nach den Messungen der Eletkrolyt klar und farblos war und die Elektrode unverändert aussah, war in 0,1 n-KOH bei ebenfalls klarem Elektrolyten die Elektrode schwach braun gefärbt. Diese braune Färbung der Elektrode verstärkte sich in n-KOH und teilte sich nunmehr dem Elektrolyten mit; nach Eintreten der Sauerstoffentwicklung bei der Elektrolyse ging die braune Farbe der Elektrode in Schwarz über. In 4 n-KOH und 8 n-KOH trat eine intensive Blaufärbung des Elektrolyten auf und die Elektrode blieb blank, solange an ihr noch keine Sauerstoffentwicklung auftrat. War dies jedoch bei höherer Stromdichte der Fall, so überzog sich die Elektrode mit einer sammetschwarzen Oxydschicht, die sich mit der Dauer der Elektrolyse verstärkte, während gleichzeitig die blaue Lösung sich wieder aufhellte. In der blauen Lösung lag, wie später gezeigt wird, das Kaliumsalz des Kobaltooxydes vor. Diese blaue Lösung bildet sich auch ohne Strom, wenn man Elektrolytkobalt, das man vorher durch kathodische Polarisation aktiviert hat, in 8 n-KOH erwärmt, es löst sich dann das Kobalt freiwillig unter Wasserstoffentwicklung in der starken Lauge.

Die bei 90° in 0,02 n-KOH, 4 n-KOH und 8 n-KOH gewonnenen Versuchsergebnisse der Tabelle 1 sind in Fig. 1 graphisch dargestellt.

Die Figur sowie die Tabelle 1 lehren folgendes: Polarisiert man eine vorher durch kathodische

Tabelle 1.

Elektrolyt	0,02 n-KOH		0,1 n-KOH		1 n-KOH		4 n-KOH		8 n-KOH	
Temperatur	25°	90°	25°	90°	25°	90°	25°	90°	25°	90°
Anod. Stromdichte A/dm²	ε_h-Werte des Potentials der Kobaltanode									
0,10	— 0,321	— 0,420	— 0,429	— 0,439	— 0,523	— 0,511	— 0,581	— 0,594	—	—
0,12	0,266	0,403	0,382	0,429	0,477	0,501	0,575	0,580	— 0,644	— 0,608
0,15	— 0,032	0,377	0,336	0,417	0,464	0,493	0,569	0,569	0,628	0,599
0,17	+ 0,385	0,357	— 0,273	0,409	0,453	0,479	0,561	0,555	—	—
0,20	0,451	0,337	+ 0,413	0,395	0,437	0,457	0,531	0,542	—	—
0,25	0,528	— 0,314	0,731	0,384	0,403	0,453	0,523	0,535	0,615	0,590
0,30	0,541	+ 0,035	1,031	0,370	0,382	0,447	0,511	0,531	—	—
0,35	0,589	0,531	1,052	0,354	— 0,316	0,444	0,483	0,528	—	—
0,40	0,671	0,856	1,070	— 0,316	+ 0,696	0,439	0,466	0,527	—	—
0,45	0,681	0,895	1,093	+ 0,426	0,872	0,404	0,457	0,526	—	—
0,50	0,713	0,905	1,117	0,579	0,876	0,382	— 0,417	0,524	0,596	0,579
0,60	0,861	0,916	1,150	0,850	0,881	— 0,334	+ 0,349	0,523	—	—
0,70	1,005	0,926	1,184	0,867	—	+ 0,448	0,800	0,520	0,575	0,549
0,80	1,099	0,930	1,231	0,869	0,887	0,783	0,808	0,517	—	—
0,90	1,211	0,933	1,282	0,875	—	0,787	0,810	0,512	—	—
1,00	1,350	0,934	1,320	0,882	0,892	0,791	0,811	0,508	0,568	0,535
1,20	—	—	—	—	—	—	—	0,500	—	—
1,40	—	—	—	—	—	—	—	— 0,480	—	—
1,60	—	—	—	—	—	—	—	+ 0,180	— 0,557	0,524
1,80	—	—	—	—	—	—	—	0,691	+ 0,784	—
2,00	—	—	—	—	—	—	—	0,713	—	—
2,50	—	—	—	—	—	—	—	0,736	0,797	0,519
3,00	—	—	—	—	—	—	—	0,743	—	0,500
3,50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	— 0,022
3,75	—	—	—	—	—	—	—	—	0,815	—
4,00	—	—	—	—	—	—	—	0,759	—	+ 0,693
5,00	—	—	—	—	—	—	—	—	0,833	0,724
4,00	—	—	—	—	—	—	—	—	0,817	0,714
3,00	—	—	—	—	—	—	—	0,746	—	0,696
2,00	—	—	—	—	—	—	—	0,731	0,792	0,678
1,00	—	—	—	—	—	—	—	0,712	0,756	0,646
0,80	1,124	0,913	1,250	0,874	0,888	0,786	0,804	—	0,753	—
0,60	0,928	0,875	1,171	0,866	0,881	0,778	0,796	0,696	0,746	—
0,40	0,665	0,837	1,098	0,850	0,878	0,768	0,787	—	—	—
0,20	0,458	0,792	1,013	0,833	0,857	0,737	0,772	0,663	0,730	—

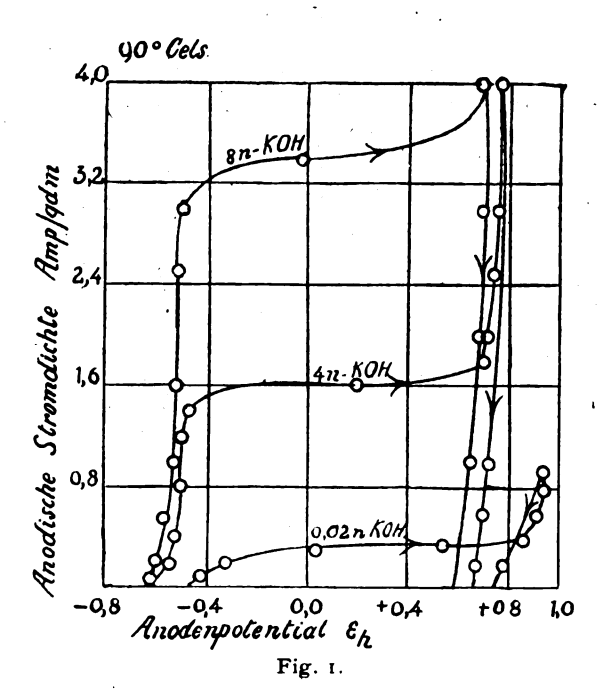


Fig. 1.

Polarisation aktivierte Anode aus Elektrolytkobalt anodisch in Kalilauge, so verläuft die Stromdichtepotentialkurve in zwei Stufen, deren erste bei Potentialen $\varepsilon_h = -0{,}3$ bis $-0{,}6$ V, und deren zweite bei etwa um ein Volt edleren Werten liegt. Die erste Stufe tritt bei niederen Stromdichten auf, sie läßt sich bis zu um so höheren Werten der Stromdichte verfolgen, je höher die Temperatur und Konzentration der Alkalilauge ist. Auf ihr findet an der Elektrode keine Sauerstoffentwicklung statt, vielmehr geht das Kobalt in Lösung und bildet entweder bei hoher Alkalikonzentration die blaue Lösung oder scheidet bei niederer Alkalikonzentration sich in Form eines Oxydes auf der Elektrode oder auch im Elektrolyten wieder ab. Es ist also auf dieser Stufe das Kobalt aktiv, und es ist sehr bemerkenswert, daß diese Aktivität auch noch in 0,02 n-KOH auftritt. Hier ist allerdings das Auftreten eines Oxydes nicht mehr zu beobachten, doch lehrt die Potentiallage, daß ohne Zweifel die Elektrode kurze Zeit während der Elektrolyse aktiv ist.

Auf der zweiten, bei edleren Werten verlaufenden Potentialstufe ist das Kobalt passiv, geht

also nicht mehr in Lösung, sondern entwickelt nur noch Sauerstoff. Dieser passive Zustand wird immer bei höheren Stromdichten erreicht, ist er einmal eingetreten, so wird er auch beibehalten, wenn man nun die Stromdichte auf kleine Werte verringert. Ein solches Verhalten einer sonst aktiven Metallelektrode wird man immer dann erwarten dürfen, wenn die im aktiven Zustand auftretende lösliche Metallverbindung zum hydrolytischen Zerfall neigt und das bei der Hydrolyse auf der Anode abgeschiedene Metalloxyd die Anode umkleidet und dann bei eintretender Sauerstoffentwicklung zu einem höheren Oxyd oxydiert wird, das seinerseits im Elektrolyten nicht mehr löslich ist. Dies ist beim Kobalt der Fall, bei dem das Kobaltooxyd in starker Alkalilauge löslich, hingegen die höheren Oxyde Co_3O_4, Co_2O_3 und CoO_2 in Lauge unlöslich sind.

IV. Das elektrochemische Verhalten der blauen Lösung des kobalt-(2)-sauren Kaliums.

Die blaue Lösung, die wir bei der anodischen Auflösung des Kobaltes in starker Kalilauge gewannen, enthält, wie wir durch besondere hier nicht aufgeführte Versuche feststellen konnten, das Kobalt ausschließlich in zweiwertiger Form, wenn bei ihrer Darstellung der Luftsauerstoff sorgfältig ausgeschlossen wird. Man kann durch anodische Auflösung von Kobalt in 90^0 heißer und lebhaft gerührter 8 n-KOH bei einer Stromdichte von 1 A/cm² leicht Lösungen herstellen, die 0,05 normal an Kobalt sind, also 0,025 Grammatome Kobalt i. L. enthalten. Diese Lösungen sind bei Luftabschluß lange haltbar. Tubandt, der dieselben zuerst als solche des zweiwertigen Kobalts identifiziert hat, glaubte, daß in ihnen das Kobalthydroxyd kolloid gelöst sei, weil die blaue Verbindung bei von ihm angestellten Versuchen nicht durch Pergamentmembranen hindurchdiffundierte. Dieser Schluß schien uns wegen der langen Haltbarkeit der Lösungen nicht zuzutreffen, wir haben sie deshalb auf elektrochemischem Weg etwas näher untersucht.

Man muß sich denken, daß bei der anodischen Auflösung des Kobalts Kobaltoionen gebildet werden nach

$$Co + 2 \oplus \rightarrow Co^{++}, \qquad (1)$$

die jedoch gegenüber den Hydroxylionen der Lauge nicht beständig sind, sondern sich mit diesen ins Gleichgewicht setzen nach

$$Co^{++} + 4\,OH' \rightleftarrows CoO_2'' + 2\,H_2O \qquad (2)$$

oder auch nach

$$Co^{++} + 3\,OH' \rightleftarrows HCoO_2' + H_2O\,, \qquad (3)$$

d. h. man hat in den blauen Lösungen die Existenz eines Kaliumsalzes der Säure H_2CoO_2 anzunehmen, die man im Anschluß an die Nomenklatur von Stock als die Kobalt-(2)-säure bezeichnen kann, und zwar wäre im Falle des Gleichgewichtes (2) das neutrale Salz K_2CoO_2, in Falle des Gleichgewichtes (3) das saure Salz $KHCoO_2$ in der Lösung vorhanden. Für das Gleichgewicht (2) liefert das Massenwirkungsgesetz die Beziehung

$$\frac{c_{Co^{++}} \cdot c^4_{OH'}}{c_{CoO_2''}} = K_1\,, \quad \ldots\ldots \quad (4)$$

während für das Gleichgewicht (3) gilt:

$$\frac{c_{Co^{++}} \cdot c^3_{OH'}}{c_{HCoO_2'}} = K_2 \quad \ldots\ldots \quad (5)$$

Man wäre in der Lage, experimentell zu entscheiden, ob das Gleichgewicht (2) oder (3) in den blauen Lösungen vorherrschend ist, wenn es möglich wäre, in Lösungen verschiedener Alkalität neben der Gesamtkonzentration des Kobaltes jene der Kobaltoionen und der Hydroxylionen zu bestimmen. Nun sind aber die blauen Lösungen nur bei hoher Alkalikonzentration beständig, und bekanntlich sind wir ja über die Hydroxylionenkonzentrationen starker Alkalilaugen bisher nur sehr wenig imformiert, die vorliegende Aufgabe ist also zur Zeit nicht lösbar. Dagegen läßt sich die Frage experimentell klären, ob das Kobalthydroxyd in der blauen Flüssigkeit kolloid gelöst oder in Form einer wahren Lösung als Alkalisalz der Kobalt-(2)-säure zugegen ist. Liegt eine kolloide Lösung vor, so enthält der Elektrolyt keine nach Gleichung (2) oder (3) gebildeten Kobaltoionen, handelt es sich hingegen um eine wahre Lösung, so müssen in kleiner Konzentration Kobaltoionen neben den komplexen Anionen CoO_2'' bzw. $HCoO_2'$ vorhanden sein. Die Konzentration dieser Kobaltoionen kann man berechnen, wenn das Potential des Kobalts gegen die blaue Lösung ermittelt ist. Beträgt der Wert desselben gegen eine alkalische Lösung, deren Gesamt-Kobaltkonzentration bekannt ist, ε und bezeichnen wir das Normalpotential des Kobaltes mit ε_0, so gilt nach der Nernstschen Formel für die Konzentrationsketten, sofern die Messung bei Zimmertemperatur vorgenommen wurde,

$$EMK = \varepsilon_0 - \varepsilon = \frac{0{,}058}{2} \log \frac{1}{x}\,, \quad \ldots \quad (6)$$

wenn man mit x die unbekannte Konzentration der Kobaltoionen in der blauen Lösung bezeichnet. Zur Ausführung derartiger Messungen wurden in einer Wasserstoffatmosphäre die blauen Lösungen in der Weise hergestellt, daß Kobalt bei 90^0 in 8 n-KOH anodisch aufgelöst wurde, wobei durch Kontrolle des Anodenpotentials festgestellt wurde, daß das Kobalt dauernd aktiv blieb, sodann wurde der Strom unterbrochen und nach dem Abkühlen auf 25^0 das Gleichgewichtspotential des Kobalts gegen die Lösung gemessen. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 2. (Siehe nächste Seite.)

Aus Tabelle 2 ist zu entnehmen, daß das Potential des Kobaltes gegen die stark alkalische Lösung des kobalt-(2)-sauren Kaliums, wie es die Theorie erfordert, mit sinkender Konzentration des

Tabelle 2.

Temp. 25° C. Elektrolyt: Kaliumkobaltit in 8 n-KOH.

Gesamt-Kobalt-konzentration Grammatome Co im Liter	ε_h in Volt gemessen	$\varepsilon_0 = \varepsilon_h - 0{,}029 \log c_{CoO_2''}$	$c_{Co^{++}}$ Grammionen p. L.
0,0233	— 0,565	— 0,518	$2{,}2 \cdot 10^{-10}$
0,0213	— 0,568	— 0,519	$2{,}2 \cdot 10^{-10}$
0,00915	— 0,578	— 0,519	$1{,}0 \cdot 10^{-10}$
0,00254	— 0,601	— 0,526	$2{,}0 \cdot 10^{-10}$

Kobaltsalzes unedler wird. Daß hierbei die Elektrode konzentrationsrichtig anspricht, geht aus der dritten Spalte der Tabelle hervor, in der nach der Formel

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_h - 0{,}029 \log c_{CoO_2''} \quad . \ . \ . \quad (7)$$

das Normalpotential des Kobaltes gegen die molare Lösung des Kaliumkobaltites in 8 n-KOH berechnet ist, wobei bei Verwendung der verschiedenen Messungsergebnisse sich innerhalb der Meßgenauigkeit eine einigermaßen befriedigende Konstanz der Werte ergibt. Hiernach beträgt das Normalpotential des Kobaltes gegen Kaliumkobaltit in 8 n-KOH, das sich wegen der geringen Löslichkeit des Kobaltites in der starken Lauge nicht direkt messen läßt, $\varepsilon_h = -0{,}52$ V. Endlich sind in der letzten Spalte die Konzentrationen der nach Gleichung (2) infolge sekundärer Dissoziation vorhandenen Kobaltoionen berechnet mit Hilfe der Formel (6). Wie man sieht, ist die Konzentration der Kobaltoionen außerordentlich klein, d. h. das Ion CoO_2'' ist stark komplex.

Nach den mitgeteilten Versuchen unterliegt es keinem Zweifel, daß die blaue Flüssigkeit das Kobalthydroxyd nicht in Form eines Kolloides, sondern in wahrer Lösung als Alkalisalz gebunden enthält, daß also ebenso wie dies vom Ferrohydroxyd bekannt ist, auch das Kobaltohydroxyd in stark alkalischer Lösung als Säure fungieren kann. Dagegen zeigt das Kobalt gegenüber dem Eisen den Unterschied, daß seine höherwertigen Oxyde in Alkalilauge nicht mehr löslich sind, also keinen ausgesprochenen Säurecharakter mehr aufweisen. Unterwirft man daher die stark alkalische blaue Lösung des kobalt-(2)-sauren Kaliums der anodischen Oxydation an einer unangreifbaren Elektrode, so tritt schon bei den geringsten Stromdichten, wie schon Tubandt fand, Oxydabscheidung auf der Elektrode auf, während im Elektrolyten selbst höherwertiges Kobalt nicht nachweisbar ist. Schon der Augenschein lehrt, daß hierbei verschiedene Oxyde auftreten können. Beginnt man die anodische Oxydation mit sehr kleiner Stromdichte, so scheidet sich unmittelbar nach Beginn der Elektrolyse auf einer blanken Platinelektrode eine dichthaftende braune Oxydschicht ab, deren Farbe im weiteren Verlauf der Elektrolyse in Blauschwarz bis Sammetschwarz übergeht.

Um diese Erscheinungen etwas näher zu verfolgen, wurde folgendermaßen verfahren: In der gleichen Apparatur, in der die anodischen Stromdichtepotentialkurven des Kobalts aufgenommen waren, wurden im Anodenraum der durch Diaphragma unterteilten Zelle durch anodische Auflösung von Kobalt in heißer 8 n-KOH 0,02 bis 0,04 normale Kaliumkobaltitlösungen hergestellt, darauf die Kobaltanode gegen eine solche aus glattem Platin ausgewechselt und dann in einer Wasserstoffatmosphäre bei gut gerührter Anodenlösung die Stromdichtepotentialkurve der anodischen Oxydation der blauen Lösung an einer glatten Platinelektrode bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 3 enthalten und außerdem die bei 25, 60 und 90° erhaltenen Werte in Fig. 2 graphisch dargestellt.

Tabelle 3.

Anodische Stromdichte A/dm²	ε_h-Werte des Anodenpotentials der Platinelektrode bei der Temperatur von 25°	50°	90°	70°	90°
0,065	+ 0,147	+ 0,095	+ 0,083	+ 0,055	+ 0,054
0,075	—	0,107	0,083	—	0,055
0,100	0,154	0,112	0,088	0,061	0,059
0,125	0,158	0,128	0,095	0,066	0,063
0,150	0,161	0,138	0,098	0,069	0,067
0,175	0,163	0,140	0,100	0,075	0,070
0,200	0,165	0,143	0,105	0,081	0,082
0,25	0,177	0,148	0,149	0,098	0,090
0,50	0,271	0,185	0,168	0,164	0,145
0,60	0,468	0,207	0,208	0,172	0,156
0,70	0,557	0,253	0,301	0,229	0,164
0,80	0,625	0,348	0,334	0,316	0,186
0,90	—	0,393	0,624	0,368	0,299
1,00	0,680	0,607	0,668	0,605	0,339
1,25	0,729	0,697	0,687	0,637	0,627
1,50	0,750	0,712	0,700	—	0,692
2,00	—	—	0,712	—	0,711
2,50	—	—	0,729	—	0,730

Wie man sieht, ist die Temperatur auf die Form der Stromdichtepotentialkurven von großem Einfluß. Bei 25° besteht die Kurve aus zwei Ästen, die durch ein flacheres Stück miteinander verbunden sind. Der bei niederer Stromdichte beobachtete Ast liegt zwischen $\varepsilon_h = +0{,}1$ bis 0,3 V, auf ihm scheidet sich nur Oxyd auf der Elektrode ab, während auf dem zweiten oberhalb + 0,5 V verlaufenden Ast an der mit Oxyd bedeckten Elektrode Sauerstoffentwicklung stattfindet. Bei höherer Temperatur hingegen weist die Stromdichtepotentialkurve unterhalb $\varepsilon_h = +0{,}4$ V zwei ausgeprägte Knicke auf, deren einer bei $\varepsilon_h = +0{,}3$ V und deren zweiter bei $\varepsilon_h = +0{,}13$ bis 0,15 V liegt. Bei Potentialen oberhalb $\varepsilon_h = +0{,}6$ V biegt auch bei höherer Temperatur die Kurve steil nach oben um zu den Werten, bei denen die Oxydelektrode lebhaft Sauerstoff entwickelt. Die erwähnten Knicke zerlegen die Potentialkurve in drei Kurvenstücke, deren jedes einem besonderen Elektrodenvorgang entspricht, d. h. die anodische Oxydation des bei der Entladung der Anionen des Kobaltites auf der Anode auftretenden Oxydes findet stufenweise statt und führt je nach der angewandten Strom-

dichte zu Kobaltoxyden verschiedenen Sauerstoffgehaltes.

Es handelte sich nun darum, die Gleichgewichtspotentiale der einzelnen Oxydationsvorgänge und die Zusammensetzung der dabei auftretenden Kobaltoxyde zu ermitteln. Bei der Bestimmung der Gleichgewichtspotentiale wurde so verfahren, daß bei einer Temperatur von 60 ° eine elektrolytisch hergestellte 8 n-alkalische Kaliumkobaltitlösung anodisch an einer Platinelektrode bei den für die Erzeugung der verschiedenen Oxydationsstufen erforderlichen Stromdichten so lange oxydiert wurde, bis die Platinelektrode vollkommen mit dem Kobaltoxyd bedeckt war. Die so hergestellte Oxydelektrode wurde kurz mit destilliertem Wasser abgespült und darauf ihr Gleichgewichtspotential gegen frische 8 n-KOH gemessen. Bei der Herstellung der Oxydelektrode wurde das Anodenpotential kontrolliert und darauf geachtet, daß bei der Oxydation das Potential der zu untersuchenden Stufe niemals nach der edlen Seite hin überschritten wurde.

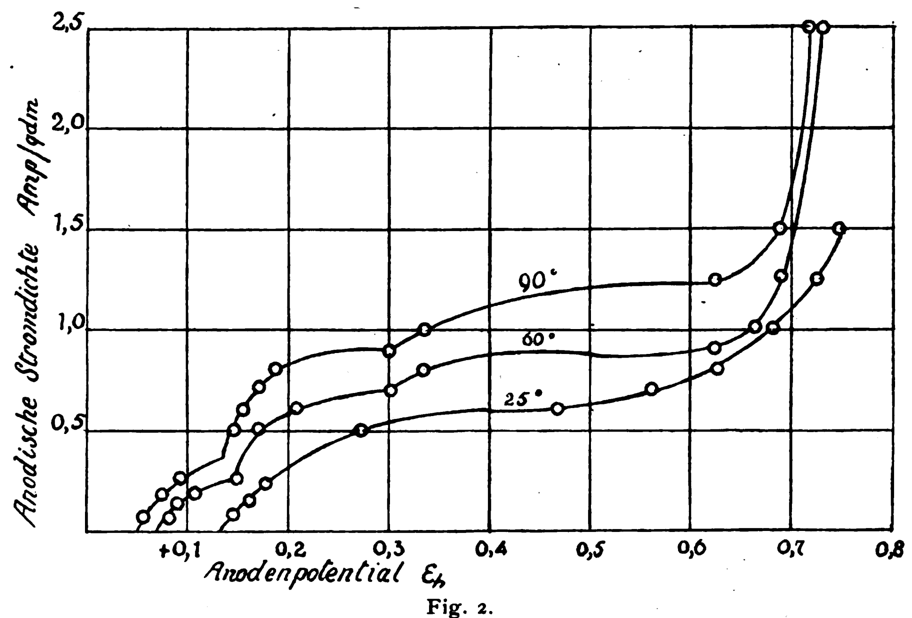


Fig. 2.

Wie Tabelle 3 und Fig. 2 lehren, erfolgt die Bildung des Oxydationsproduktes der ersten Stufe bei 60 ° bei Stromdichten bis 0,25 A/dm² und bei Potentialen bis zu $\varepsilon_h = + 0,148$ V. Bei zwei Versuchen, bei denen die Herstellung der Oxydelektrode bei den Stromdichten 0,040 bzw. 0,055 A/dm² erfolgte, wobei das höchste Potential während der Oxydation zu $\varepsilon_h = + 0,123$ V gemessen wurde, ergab die Messung der Gleichgewichtspotentiale die in Tabelle 4 zusammengestellten Werte.

Tabelle 4.
Gleichgewichtspotential der ersten Stufe gegen 8 n-KOH.

Versuch a			Versuch b		
Stunden nach Beginn der Messung	Temperatur °C	Gleichgewichtspotential ε_h in V	Stunden nach Beginn der Messung	Temperatur °C	Gleichgewichtspotential ε_h in V
0,50	22	+ 0,013	0,75	60	+ 0,036
1,00	22	0,010	1,00	60	0,031
16,75	60,5	0,033	1,75	25	c,019
17,50	60	0,038	2,00	24	0,022
21,50	25	0,016			
22,00	25	0,011			

Nach Tabelle 4 liegt das Gleichgewichtspotential der ersten Oxydationsstufe bei 60 ° C bei $\varepsilon_h = + 0,034 \pm 0,004$ V und bei 25 ° C bei $\varepsilon_h = + 0,015 \pm 0,007$ V

Zur Bestimmung des Gleichgewichtspotentials der zweiten Stufe wurden, entsprechend den Ergebnissen der Tabelle 3, die Oxydelektroden mit einer anodischen Stromdichte von 0,40 A/dm² bei 60 ° hergestellt, wobei das höchste Anodenpotential $\varepsilon_h = + 0,233$ V war (siehe Tabelle 5).

Tabelle 5.
Gleichgewichtspotential der zweiten Stufe gegen 8 n-KOH.

Versuch a			Versuch b		
Zeit nach Beginn der Messung	Temperatur °C	Gleichgewichtspotential ε_h in V	Zeit nach Beginn der Messung	Temperatur °C	Gleichgewichtspotential ε_h in V
30 Min.	60	+ 0,081	50 Min.	60	+ 0,085
45 „	60	0,085	90 „	58,5	0,092
60 „	60	0,088	105 „	26	0,114
90 „	27	0,101	115 „	24	0,115
120 „	26,5	0,107	130 „	25	0,114
16½ Std.	24	0,110	17 Std.	25	0,106
17 „	24	0,108			
18 „	25,5	0,113			

Das Gleichgewichtspotential der zweiten Oxydationsstufe gegen 8 n-KOH ergibt sich nach Tabelle 5 im Mittel für 60 ° C zu $\varepsilon_h = + 0,086 \pm 0,006$ V, für 25 ° C zu $\varepsilon_h = + 0,109 \pm 0,008$ V.

Um endlich das Gleichgewichtspotential der dritten Oxydationsstufe zu bestimmen, wurde bei der Darstellung der Oxydelektroden bis zum Beginn der Sauerstoffentwicklung elektrolysiert. Die darauf gemessenen Gleichgewichtspotentiale gibt Tabelle 6. (Siehe nächste Seite.)

Die Ergebnisse der Tabelle 6 lehren, daß eine bis zur dritten Stufe, d. h. bis zur Sauerstoffentwicklung polarisierte Kobaltoxydelektrode kein kon-

Tabelle 6.
Gleichgewichtspotential der dritten Stufe gegen 8 n-KOH.

Versuch a			Versuch b		
Minuten nach Beginn der Messung	Temperatur °C	Gleichgewichtspotential ε_h in V	Minuten nach Beginn der Messung	Temperatur °C	Gleichgewichtspotential ε_h in V
15	24,5	+ 0,467	15	60	+ 0,407
20	25	0,423	20	59,5	0,381
30	27	0,370	30	59,5	0,354
40	26	0,328	40	60,5	0,329
50	26,5	0,304	50	60,5	0,285
60	26	0,262	60	61	0,242
70	26	0,253	70	60	0,196
80	25,5	0,236			
90	25	0,211			
120	24	0,185			
140	24	0,165			
160	24	0,145			

stantes Ruhepotential zeigt, sondern daß deren Potential, wenn es unmittelbar nach der Polarisation in frischer 8 n-KOH gemessen wird, stetig von edlen Werten ausgehend absinkt und sich dabei demjenigen Potential nähert, das für die zweite Stufe gemessen wurde. Dabei konnte beobachtet werden, daß die Elektrode zu Beginn der Entladung geringe Mengen Sauerstoff entwickelte. Dieser Befund deutet darauf hin, daß das Reaktionsprodukt der elektrolytischen Oxydation auf der dritten Stufe eine äußerst leicht zersetzliche Verbindung darstellt, die sehr schnell freiwillig unter Sauerstoffentwicklung wieder zerfällt.

Durch die mitgeteilten Potentialmessungen ist der Nachweis geführt, daß auf der ersten und zweiten Stufe Produkte entstehen, die ein bestimmtes Oxydationspotential zeigen, also wohl auch konstante Zusammensetzung besitzen, während das Produkt der dritten Stufe aller Wahrscheinlichkeit nach leicht freiwillig zerfällt und dabei in die auf der zweiten Stufe auftretende Verbindung übergeht. Um nun die Zusammensetzung dieser Oxyde zu ermitteln, wurden sie quantitativ analysiert, und zwar wurde lediglich der Gehalt an Kobalt und an aktivem Sauerstoff bestimmt, indem die zu untersuchende Substanz mit konzentrierter Salzsäure übergossen wurde, das dabei durch den aktiven Sauerstoff in Freiheit gesetzte Chlor in eine mit Jodkaliumlösung beschickte Vorlage übergetrieben und darauf das ausgeschiedene Jod mit 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung titriert wurde. Die im Rückstand befindliche salzsaure Kobaltchloridlösung wurde zu Trockne verdampft, der Trockenrückstand mit Schwefelsäure abgeraucht, dann in Wasser gelöst und in der Lösung das Kobalt in der üblichen Weise elektroanalytisch bestimmt.

Die Ausgangsmaterialien für die Analysen wurden in der Weise dargestellt, daß aus einer 8 n-alkalischen Kaliumkobaltitlösung anodisch bei kontrolliertem Anodenpotential die bei den einzelnen Stufen auftretenden Kobaltoxyde abgeschieden wurden und darauf deren Zusammensetzung ermittelt wurde. Die für die erste und zweite Stufe erhaltenen Resultate zeigt Tabelle 7.

Tabelle 7.
Ermittelung der Zusammensetzung der Oxyde von Stufe I und II.

Höchstes Potential bei der Abscheidung des Oxydes, ε_h in V bei 60°	Ruhepotential des Oxydes ε_h in V bei 25°	Gefunden im Reaktionsprodukt g Co	Gefunden im Reaktionsprodukt g akt. O	Der gefundenen Kobaltmenge entspricht theoretisch g aktiver O für Co_3O_4	Der gefundenen Kobaltmenge entspricht theoretisch g aktiver O für Co_2O_3	Stufe
+ 0,102	—	0,0591	0,0052	0,0053	—	I
+ 0,265	+ 0,107	0,0922	0,0100	0,0083	0,012	II
+ 0,241	+ 0,110	0,1641	0,0180	0,0148	0,022	II

Das Ergebnis des an erster Stelle in Tabelle 7 aufgeführten, bei dem Potential der ersten Oxydationsstufe gewonnenen Reaktionsproduktes lehrt einwandfrei, daß dasselbe aus Co_3O_4 bzw. einem Hydrat desselben besteht. Dagegen stimmt die Zusammensetzung der Produkte der zweiten Stufe nicht auf eine einfache Formel; vielmehr liegt sein Gehalt an aktivem Sauerstoff zwischen dem der Formel Co_2O_3 und Co_3O_4, was darauf hindeutet, daß ein Gemisch beider Oxyde vorliegt. Daß dem so ist, lehrte auch der Gang des Anodenpotentials bei der Abscheidung des Produktes. Wenn schon hierbei mit den Stromdichten oxydiert wurde, die nach Tabelle 3 der zweiten Stufe entsprechen, so stieg doch während der Elektrolyse das Anodenpotential erst allmählich über die Werte der ersten Stufe auf die in der Tabelle verzeichneten der zweiten Stufe entsprechenden Höchstwerte an. Das deutet darauf hin, daß der primäre Vorgang die Abscheidung von Co_3O_4 war, das dann sekundär zu Co_2O_3 zum Teil oxydiert wurde, so daß eine Mischung beider Oxyde erhalten wurde. Jedenfalls wird man aus den mitgeteilten Resultaten den Schluß ziehen dürfen, daß das Endprodukt der Oxydation auf der zweiten Stufe das Kobaltioxyd bzw. ein Hydrat desselben ist. Versuche, das unbeständige Oxydationsprodukt der dritten Stufe analytisch zu fassen, führten zu keinem Ergebnis. Entwickelte man an einer Oxydelektrode längere Zeit Sauerstoff, so blätterte das Oxyd von der Elektrode ab. Nach kurzer Sauerstoffentwicklung war auf der Elektrode noch genügend Oxyd vorhanden, um eine Analyse auszuführen. Die Analyse von 2 Proben ergab folgende Ergebnisse:

	Gefunden g Co	Gefunden g aktiver O	Der gefundenen Kobaltmenge entspricht theoretisch g aktiver O für Co_2O_3	Der gefundenen Kobaltmenge entspricht theoretisch g aktiver O für Co_3O_4
Probe I	0,1445	0,0180	0,0196	0,0131
„ II	0,1410	0,0176	0,0191	0,0128

Das gefundene Verhältnis zwischen Kobalt und aktivem Sauerstoff stimmt befriedigend auf die Formel Co_2O_3, d. h. das Oxydationsprodukt der dritten Stufe zerfällt so schnell, daß es sich der Analyse entzieht und nur noch sein Zersetzungsprodukt, das Kobaltioxyd, zur Bestimmung gelangt.



Um nun das elektrochemische Verhalten des unbeständigen Oxydes der dritten Stufe noch etwas näher kennenzulernen, wurde folgendermaßen verfahren: Auf einer glatten Platinelektrode wurde durch anodische Oxydation einer 8 n-alkalischen Kaliumkobaltitlösung ein dichter Überzug von schwarzem Kobaltoxyd erzeugt und darauf die Elektrode mit einer Stromdichte von 0,065 A/dm² in 8n-KOH bei 25° $2^1/_2$ Stunden lang anodisch polarisiert, während gleichzeitig das Anodenpotential bestimmt wurde. Dabei wurden folgende Werte gemessen:

Zeit nach Beginn der anodischen Polarisation in Minuten	Anodenpotential ε_h in Volt
12	+ 0,459
24	0,619
36	0,685
48	0,693
60	0,700
75	0,699
90	0,702
110	0,703
130	0,704
150	0,702

Es steigt also das Potential der Oxydelektrode bei der Ladung ziemlich schnell auf $\varepsilon_h = + 0,619$ V, um dann langsamer zuzunehmen und bei $\varepsilon_h = + 0,70$ V konstant zu werden. Der Beginn der Sauerstoffentwicklung wurde bei $\varepsilon_h = + 0,693$ V beobachtet, d. h. oberhalb dieses Potentials entwickelt die Elektrode bei der angewandten Stromdichte Sauerstoff, wobei, nachdem das Potential den Wert $\varepsilon_h = + 0,700$ V erreicht hat, auch bei längerem Elektrolysieren bei praktisch konstantem Potential die Sauerstoffentwicklung stattfindet. Überließ man eine auf diese Weise aufgeladene Elektrode sich selbst, indem man sie in 8n-Kalilauge stehen ließ, so entwickelte sich unmittelbar nach der Ladung Sauerstoff in kleinen Bläschen, während ihr Potential stetig abnahm. Den Potentialverlauf dieser Selbstentladung der Kobaltoxydelektrode zeigt die nachfolgende bei 25° ausgeführte Messungsreihe:

Zeit nach Beginn der Entladung	Potential ε_h in Volt	Zeit nach Beginn der Entladung	Potential ε_h in Volt
5 Min.	+ 0,645	4 St.	0,468
10 „	0,632	$4^1/_2$ „	0,441
20 „	0,610	6 „	0,423
30 „	0,596	$8^3/_4$ „	0,407
50 „	0,577	10 „	0,397
80 „	0,550	15 „	0,381
100 „	0,530	$20^1/_2$ „	0,348
120 „	0,510	23 „	0,328
150 „	0,498	28 „	0,302
180 „	0,486	45 „	0,275

Wie man sieht, ist das Ruhepotential einer Kobaltoxydelektrode mit $\varepsilon_h = + 0,645$ V unmittelbar nach der Ladung demjenigen sehr nahe, bei dem bei der anodischen Polarisation an der Elektrode Sauerstoff entwickelt wurde und das zu $\varepsilon_h = + 0,700$ V gemessen wurde. Bei der Selbstentladung sinkt das Potential der Elektrode stetig und ziemlich langsam, so daß noch nach 45 Stunden der Wert $\varepsilon_h = + 0,275$ V gemessen wurde. Da bei dieser Selbstentladung, wenigstens zu Beginn, ein deutliches Aufsteigen von Sauerstoffbläschen beobachtet wurde, so kommt dieselbe ohne Zweifel dadurch zustande, daß ein höheres Kobaltoxyd unter Sauerstoffabgabe zerfällt. Daß die Menge dieses höheren Oxydes, das bei der Sauerstoffentwicklung gebildet wird, nicht klein ist, lehrt der folgende Versuch, bei dem eine Kobaltoxydelektrode, die ebenso hergestellt war, wie die der vorhergehenden Messungsreihe, und dann durch fünfstündige anodische Polarisation mit 0,065 A/dm² aufgeladen war, mit einer Stromdichte von 0,015 A/dm² bei 25° C zwangsweise entladen wurde. Bei der Entladung wurden folgende Potentiale gemessen:

Zeit nach Beginn der Entladung in Minuten	Potential ε_h in Volt	Zeit nach Beginn der Entladung in Minuten	Potential ε_h in Volt
1	+ 0,656	69	0,294
3	0,633	78	0,266
6	0,597	84	0,246
9	0,583	90	0,233
12	0,558	96	0,216
18	0,531	102	0,192
24	0,501	105	0,180
30	0,476	108	0,169
36	0,441	111	0,149
42	0,416	114	+ 0,113
48	0,385	117	— 0,021
54	0,352	120	— 0,249
60	0,324		

Um die Ergebnisse der zwangsweisen Entladung der Kobaltoxydelektrode besser zu veranschaulichen, sind dieselben in Fig. 3 graphisch dargestellt.

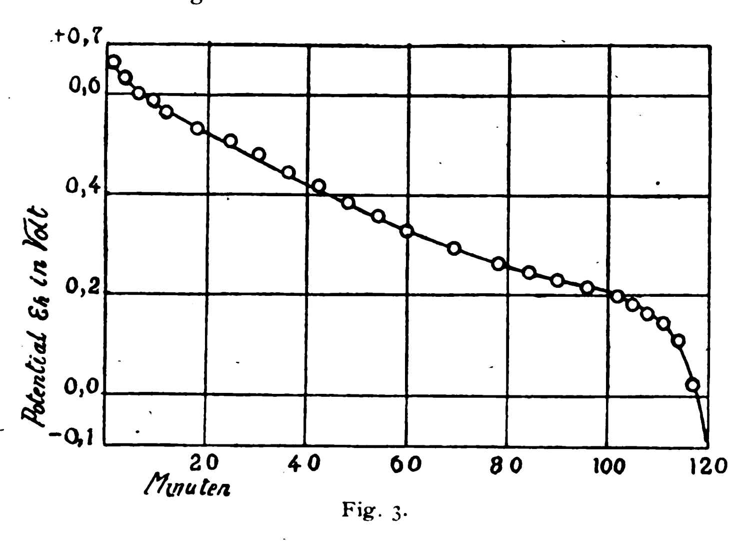


Fig. 3.

Aus der Figur ist zu entnehmen, daß bei der zwangsweisen Entladung einer bis zur Sauerstoffentwicklung polarisierten Kobaltoxydelektrode das Potential vollkommen stetig von $\varepsilon_h = + 0,656$ V auf $\varepsilon_h = + 0,113$ V absinkt, um dann plötzlich auf unedle Werte zu fallen.

V. Diskussion der Versuchsergebnisse.

Betrachten wir zusammenfassend die vorstehenden Versuche, so sind die Hauptresultate folgende: Polarisiert man eine Elektrode aus Elektrolytkobalt, die vorher durch Wasserstoffbeladung aktiviert war, anodisch in Kalilauge, so bleibt zunächst bei niedriger Stromdichte die Elektrode aktiv. Dies ist auch dann der Fall, wenn verdünnte Kalilauge als Elektrolyt verwendet wird. Während jedoch in starker Lauge hierbei das Kobalt in Form des tiefblau gefärbten Anions des Kaliumkobaltits in der Lösung verbleibt, wird es in verdünnter Lauge sofort wieder als braun bis braunschwarz gefärbtes Oxyd auf der Elektrode abgeschieden. Mit wachsender Stromdichte bleibt die Elektrode um so länger aktiv, je größer die Konzentration der Lauge und je höher die Temperatur ist. Bei einer für jede Alkalikonzentration und für jede Temperatur charakteristischen Stromdichte geht die Elektrode in den passiven Zustand über, was durch ein starkes Ansteigen des Potentials auf edlere Werte und den Beginn der anodischen Sauerstoffentwicklung bemerkbar wird. Die Ursache für das Eintreten der Passivität zeigt die nähere Beobachtung der Elektrode. Diese ist, sofern die Alkalikonzentration so hoch gewählt wird, daß das Kobalt als blaues Kobaltit in Lösung bleibt, während des aktiven Zustandes vollkommen blank. Ist jedoch diejenige Stromdichte erreicht, bei der der Umschlag aus dem aktiven in den passiven Zustand erfolgt, so bedeckt sich die Elektrode je nach den Versuchsbedingungen schneller oder langsamer mit einer blauschwarzen Oxydschicht, und das Potential springt in dem Moment, wo die Elektrode durch den Überzug vollkommen eingehüllt ist, auf das stark positive Potential der Sauerstoffentwicklung. Es ist also das Auftreten dieser Oxydschicht die Ursache für den Übergang aus dem aktiven in den passiven Zustand. Diese Oxydschicht, die offenbar in Alkalilauge vollkommen unlöslich ist, ist auch die Ursache dafür, daß eine in Alkalilauge bis zur anodischen Sauerstoffentwicklung polarisierte Elektrode bei nachträglicher Verminderung der Stromdichte nicht wieder aktiv wird, sondern auch bei kleinen Stromdichten dauernd Sauerstoff entwickelt.

Die Messung des Potentials einer aktiven Kobaltelektrode gegen verschieden konzentrierte Lösungen des Kaliumkobaltites in 8n-KOH ergab, daß die Elektrode konzentrationsrichtig anspricht, so daß man annehmen darf, daß die gemessenen Potentiale dem Gleichgewicht des Kobaltes gegen die Kaliumkobaltitlösung entsprechen. Aus den Messungen berechnete sich das Normalpotential des Kobaltes gegen die molare Kobaltitlösung in 8n-KOH bei 25^0 zu $\varepsilon_h = -0{,}52$ V, auch konnten quantitative Schlüsse über die Komplexität des Kobaltitanions gezogen werden. Es ist zu vermuten, daß in der Lösung das Kobaltit in Form seines sauren Salzes enthalten ist, so daß das gemessene Potential dem Vorgang

$$Co + 3\,OH' + 2\,\oplus \rightarrow CoO_2H' + H_2O$$

entspricht.

Bei der anodischen Oxydation der blauen Kobaltitlösung an einer Anode aus glattem Platin scheidet sich unmittelbar nach Versuchsbeginn auf der Elektrode eine Oxydschicht ab, deren Farbe von Braunschwarz in Blauschwarz bis Sammetschwarz mit der Zeit übergeht. Die systematische Untersuchung dieses Prozesses ergab das interessante Resultat, daß derselbe in mehreren Stufen vor sich geht. Oxydiert man die Lösung bei höherer Temperatur mit allmählich gesteigerter Stromdichte, so zeigt die Stromdichtepotentialkurve drei ausgeprägte Knicke, die daraufhin deuten, daß drei verschiedene chemische Vorgänge stattfinden, von denen der erste bei dem Potential $\varepsilon_h = +0{,}05$ bis $+0{,}15$ V, der zweite zwischen $+0{,}15$ bis $+0{,}30$ V und der dritte oberhalb $+0{,}3$ V verläuft. Es wurde angenommen, daß die durch den Potentialverlauf angedeuteten drei Vorgänge in der Bildung von drei verschiedenen Kobaltoxyden bestehen.

Um diese Oxyde näher zu identifizieren, wurde versucht, die einzelnen Vorgänge getrennt durchzuführen, indem jeweils die elektrolytische Oxydation einer Kobaltitlösung nur bis zu dem einer Stufe entsprechenden Endwert des Potentials fortgesetzt wurde, dann das Gleichgewichtspotential des erhaltenen Reaktionsproduktes gemessen und darauf das Produkt selbst analysiert wurde. Dieses Verfahren führte bezüglich der ersten Stufe zu einem eindeutigen Resultat, indem festgestellt wurde, daß das auftretende Oxyd, dessen Gleichgewichtspotential gegenüber 8n-KOH zu

$$\varepsilon_h = +0{,}015 \pm 0{,}007 \text{ V}$$

bei 25^0 gemessen wurde, Kobalt und aktiven Sauerstoff im Verhältnis der Formel Co_3O_4 enthielt. Damit war der Nachweis geführt, daß das Reaktionsprodukt der ersten Stufe der Oxydation einer Kaliumkobaltitlösung das genannte Oxyd ist. Den Mechanismus der Bildung dieses Oxydes hat man sich dabei so zu denken, daß etwa nach der Gleichung

$$3\,CoO_2'' + 2\,H_2O + 2\,\oplus \rightarrow Co_3O_4 + 4\,OH'$$

ein Teil der Kobaltitanionen zu dem Oxyd des dreiwertigen Kobalts oxydiert wurde, welch letzteres jedoch nicht im freien Zustande auftritt, sondern im Sinn der vorstehenden Gleichung mit überschüssigem Kobaltit das schwerlösliche Kobaltikobaltooxyd bildet. Das Gleichgewichtspotential des Kobaltikobaltooxydes, das gegen reine 8n-KOH gemessen wurde, ist nur dann genau definiert, wenn die Lauge eine bestimmte Konzentration an zweiwertigem Kobalt besitzt. Da dies hier nicht der Fall ist, so besitzt die Messung nur orientierenden Wert.

Der Versuch, nach demselben Verfahren, das bei der ersten Stufe angewandt war, die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes der zweiten Oxydationsstufe zu ermitteln, führte zu keinem einwandfreien Ergebnis. Das erhaltene Oxyd, das bei 25^0 gegen 8n-KOH das Ruhepotential $\varepsilon_h = + 0{,}109 \pm 0{,}008$ V zeigt, wies eines Sauerstoffgehalt auf, der zwischen den Formeln Co_3O_4 und Co_2O_3 liegt. Wie schon erwähnt, beruht dies darauf, daß auch dann, wenn man die Oxydation der Kobaltitlösung bei der der zweiten Stufe entsprechenden Stromdichte vornimmt, das primäre Produkt der anodischen Abscheidung das Oxyd Co_3O_4 ist, das dann erst sekundär weiter oxydiert wird. Daß das Endprodukt dieser Oxydation auf der zweiten Stufe aller Wahrscheinlichkeit nach das Oxyd Co_2O_3 ist, lehrte die Untersuchung des Produktes der dritten Stufe. Dieses, das durch längere anodische Oxydation einer Kobaltoxydelektrode bis zur Sauerstoffentwicklung gewonnen wurde, war dadurch ausgezeichnet, daß es kein konstantes Ruhepotential gegen 8n-KOH zeigte, sondern in seinem Potential stetig unter anfänglicher Entwicklung von Sauerstoffbläschen herunterging. Diese Selbstentladung des Produktes der dritten Stufe deutet an, daß dasselbe ein sehr unbeständiges höheres Kobaltoxyd enthält, das unter Sauerstoffentwicklung zerfällt. Das Zerfallsprodukt selbst wies bei der Analyse Werte auf, die der Zusammensetzung Co_2O_3 sehr nahe liegen, so daß man annehmen darf, daß das Kobaltioxyd dasjenige Oxyd ist, das auf der dritten Stufe weiter oxydiert wird und das demnach auch bei der Oxydation von Co_3O_4 auf der zweiten Stufe entsteht.

Über die Formel des bei der Oxydation einer bis zur Sauerstoffentwicklung polarisierten Kobaltoxydelektrode auf der dritten Stufe gebildeten höheren Oxydes läßt sich auf Grund der ausgeführten Versuche unmittelbar nichts aussagen. Doch liegt die Wahrscheinlichkeit vor, daß es sich um das Kobaltdioxyd CoO_2 handelt. Daß dieses Oxyd existiert, dürfte keinem Zweifel unterliegen, wennschon es, wie es scheint, bisher noch nicht im reinen Zustande gewonnen wurde. Im Kobaltdioxyd verhält sich Co:O = 1:2. Bei Versuchen, auf rein chemischem Wege durch Behandeln von Kobaltsalz mit Oxydationsmitteln zu diesem Oxyd zu gelangen, erhielt Carnot[1]) Produkte, in denen das Verhältnis Co:O = 1:1,6 vorlag, während Vortmann[2]) den höheren Oxydationsgrad Co:O = 1:1,9 erzielen konnte. Auf elektrolytischem Wege erzielte Hüttner[3]) Produkte der Zusammensetzung Co:O = 1:1,54, die also den Sauerstoffgehalt des Kobaltioxydes nur wenig überschreiten. Bei unsern Versuchen konnte zwar in dem Oxydationsprodukt ein die Formel Co_2O_3 überschreitender Sauerstoffgehalt analytisch nicht nachgewiesen werden, doch deutete die bei der Selbstentladung der Kobaltoxydelektrode auftretende Sauerstoffentwicklung auf das Vorhandensein eines solchen hin.

Man muß daher mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß bei der Aufladung einer Kobaltoxydelektrode bis zur Sauerstoffentwicklung das Kobaltdioxyd gebildet wird. Über die Form, in der dasselbe vorhanden ist, informiert uns das Verhalten der Elektrode bei der Selbstentladung und auch bei der zwangsweisen Entladung. Im ersteren Falle sank das Potential der Elektrode stetig von dem Wert $\varepsilon_h = + 0{,}645$ V und wurde verfolgt bis zum Werte $\varepsilon_h = + 0{,}275$ V. Bei der zwangsweisen Entladung verlief das Potential, ausgehend von $\varepsilon_h = + 0{,}656$ V, stetig bis zu $\varepsilon_h = + 0{,}113$ V, um dann schnell auf unedle Werte zu fallen. Wir haben hier ein vollkommen analoges Verhalten, wie es zuerst von Foerster[1]) bei der Selbstentladung einer Nickeldioxydelektrode beobachtet wurde. Auch eine solche ändert ihr Potential stetig, während das NiO_2 unter Sauerstoffentwicklung in Ni_2O_3 übergeht. Ein solches Verhalten deutet, wie Foerster betonte, darauf hin, daß das Nickeldioxyd nicht im freien Zustande auf der Elektrode vorhanden ist, sondern, sei es in Form einer festen Lösung, sei es als Adsorptionsverbindung, mit den niederen Oxyden als ein einphasiges Gebilde von stetig sich ändernden Dissoziationsdruck vereinigt ist. Man muß also auch hier annehmen, daß die geladene Kobaltoxydelektrode eine Lösung von CoO_2 in Co_2O_3 darstellt, deren Konzentration an CoO_2 in dem Maße abnimmt, als die Entladung fortschreitet.

Bei der zwangsweisen Entladung der Kobaltdioxydelektrode trat das plötzliche Absinken des Potentials bei $\varepsilon_h = + 0{,}113$ V ein. Dieser Wert stimmt nahezu mit demjenigen überein, den das Oxydationsprodukt der zweiten Stufe gegenüber 8n-KOH im stromlosen Zustande bei 25^0 zeigte (vgl. Tabelle 5). Es ist jedoch eine offene Frage, ob wir es hier mit dem Gleichgewichtspotential von Co_2O_3 zu tun haben, da die Analyse des in Tabelle 5 gemessenen Oxydes eine zwischen Co_2O_3 und Co_3O_4 liegende Zusammensetzung ergab. Es ist vielmehr möglich, daß das gemessene Oxyd ebenfalls eine feste Lösung von Co_2O_3 und Co_3O_4 darstellt. Auch die auffallende Tatsache, daß bei der anodischen Oxydation einer Kobaltitlösung bei 25^0 der bei 90 und 60^0 beobachtete stufenweise Verlauf der Stromdichtepotentialkurve (vgl. Fig. 2) nicht auftritt, könnte in solchen festen Lösungen seine Ursache haben derart, daß vielleicht bei 25^0 die Kobaltoxyde noch höher hydratisiert und infolgedessen leichter ineinander löslich sind, als bei 60 und 90^0, wo

[1]) Carnot, C. r. **108**, 610 (1889).
[2]) Vortmann, B. **24**, 2744.
[3]) Hüttner, Z.a.Ch. **27**, 116 (1901).

[1]) Foerster, Z.El.Ch. **13**, 414 (1907).



unter Umständen in der starken Lauge schon eine teilweise Entwässerung und dadurch eine geringere Löslichkeit der Oxyde ineinander eingetreten sein könnte.

Es erübrigt, noch die Bedeutung der im vorstehenden elektrochemisch untersuchten Kobaltoxyde für die Überspannung der Sauerstoffentwicklung an Kobaltanoden näher zu erörtern. Wie oben gezeigt, entwickelte eine durch anodische Oxydation einer Kaliumkobaltitlösung mit Kobaltoxyd überzogene Platinelektrode bei einer anodischen Stromdichte von 0,065 A/dm² in 8 n-KOH bei 25⁰ Sauerstoff bei Potentialen, die zwischen $\varepsilon_h = +0,693$ und $\varepsilon_h = +0,704$ V lagen. Eine bis zur Sauerstoffentwicklung polarisierte und dadurch passivierte Kobaltelektrode entwickelte in 8 n-KOH bei der anodischen Stromdichte von 0,20 A/dm² Sauerstoff bei $\varepsilon_h = +0,730$ V (vgl. Tabelle 1), d. h. bei einem Potential, das sich von dem der Sauerstoffentwicklung an der mit Kobaltoxyd umkleideten Platinelektrode nur um 26 Millivolt unterscheidet. Diese an sich geringe Potentialdifferenz der Sauerstoffentwicklung an den beiden Elektroden ist darauf zurückzuführen, daß an der Kobaltanode die dreifache Stromdichte herrschte von jener, mit der an der Kobaltoxyd-Platinanode gearbeitet wurde, d. h. an beiden Elektroden erfolgt die Sauerstoffentwicklung bei praktisch demselben Potential, ein Befund, der schon vor längerer Zeit auch von E. Müller und Spitzer[1]) festgestellt wurde. Auf Grund der Ergebnisse von Müller und Spitzer hat Foerster die Vermutung ausgesprochen[2]), daß das Kobaltdioxyd die Sauerstoffentwicklung am Kobalt vermittle. Diese Annahme gewinnt durch die vorstehenden Versuche sehr viel an Wahrscheinlichkeit.

Aus der Tatsache, daß an einer passiven Kobaltanode und an einer Kobaltoxyd-Platinanode bei praktisch identischen Potentialen die Sauerstoffentwicklung stattfindet, folgt, daß an beiden Elektroden derselbe chemische Vorgang die Sauerstoffentwicklung vermittelt. Nun wurde weiter festgestellt, daß das Oxyd Co_2O_3 bei anodischer Polarisation zu einem noch sauerstoffreichererem Oxyd oxydiert wird, als welches wohl nur CoO_2 in Betracht kommen kann. Dieses Oxyd hat die Eigenschaft, mit den niederen Oxyden feste Lösungen zu bilden. Eine solche feste Lösung von CoO_2 in den niederen Oxyden bzw. deren Hydraten liegt nun offenbar auch in einer sauerstoffentwickelnden Kobaltoxyd-Platinanode und damit auch in der Oberfläche einer sauerstoffentwickelnden Kobaltanode vor. Eine Kobaltoxyd-Platinelektrode, an der längere Zeit Sauerstoff entwickelt wurde, zeigt, nachdem sie nach Stromunterbrechung in frische 8 n-KOH gebracht war, zu Beginn der zwangsweisen Entladung das Potential $\varepsilon_h = +0,656$ V, welcher Wert wiederum dem Potential sehr nahe liegt, bei dem an derselben Elektrode bei anodischer Polarisation die Sauerstoffentwicklung beginnt, d. h. auf beiden Elektroden ist derselbe Vorgang potentialbestimmend. Und zwar besteht dieser Vorgang in der Bildung bzw. dem Zerfall des Kobaltdioxydes im Sinne der Gleichung

$$4\,CoO_2 \rightleftarrows 2\,Co_2O_3 + O_2\,.$$

Auf Grund der vorstehenden Erörterungen hat man sich also den Mechanismus der anodischen Sauerstoffentwicklung an Kobaltelektroden in Alkalilauge folgendermaßen zu denken: Die entweder von vornherein passive oder durch die Wirkung des Stromes passivierte Elektrode enthält in ihrer Oberfläche die niederen Kobaltoxyde Co_3O_4 und Co_2O_3 bzw. deren Hydrate. Diese Oxyde werden durch die anodische Polarisation teilweise zu CoO_2 oxydiert, das sich im Überschuß der niederen Oxyde löst. Ist diese Lösung genügend an Kobaltoxyd angereichert, so beginnt die anodische Sauerstoffentwicklung, indem das Kobaltdioxyd freiwillig zerfällt und durch den Strom wieder nachgebildet wird. Je nach der Stromdichte, bei der elektrolysiert wird, ist die Konzentration der festen Lösung an Kobaltdioxyd und damit die Geschwindigkeit, mit der dasselbe unter Sauerstoffentwicklung zerfällt, eine größere oder kleinere.

Die mitgeteilten Ergebnisse sind ein weiterer Beweis für die Anschauung, daß nicht irgendwelche physikalische Faktoren auf das Zustandekommen der Überspannung des Sauerstoffes einen maßgebenden Einfluß haben, sondern daß der chemische Vorgang zwischen dem entladenen atomaren Sauerstoff und dem Elektrodenmetall hierbei potentialbestimmend ist. Dieser Einfluß tritt besonders deutlich zutage, wenn man die Sauerstoffentwicklung an solchen Metallen untersucht, deren höhere Oxyde ausgesprochene Säureanhydride sind, wie Mangan und Eisen. Über die hierbei auftretenden Erscheinungen soll demnächst berichtet werden.

Ergebnisse der Arbeit.

1. Es wurde das anodische Verhalten von reinem Kobalt gegenüber Kalilauge untersucht mit dem Ergebnis, daß in konzentrierter Lauge das Kobalt bei niedrigen Stromdichten zweiwertig unter Bildung der tiefblauen Lösung des Kaliumkobaltites in Lösung geht.

2. Das Gleichgewichtspotential des Kobaltes gegen Lösungen des Kaliumkobaltites in 8 n-KOH wurde gemessen. Aus den Messungen berechnete sich das Potential des Kobaltes gegen eine molare Kaliumkobaltitlösung in 8 n-KOH bei 25⁰ zu $\varepsilon_h = -0,52$ V. Auch konnten quantitative Schlüsse über die Komplexität des Kobaltitanions gezogen werden.

[1]) E. Müller und Spitzer, Z.a.Ch. **50**, 349 (1906).
[2]) Foerster, Elektrochemie wäßriger Lösungen, 3. Aufl. S. 337 (1922).



3. Die anodische Oxydation einer Kaliumkobaltitlösung am Platin verläuft in drei Stufen derart, daß bei niederen Potentialen auf der Anode das Oxyd Co_3O_4, bei mittleren Potentialen das Oxyd Co_2O_3 und bei den höheren Potentialen unter gleichzeitiger Sauerstoffentwicklung eine feste Lösung von CoO_2 in den niederen Oxyden gebildet wird.

4. Die elektrolytische Sauerstoffentwicklung an Kobaltanoden in Alkalilauge kommt dadurch zustande, daß der entladene atomare Sauerstoff mit dem Kobalt unter Bildung von CoO_2 reagiert, welch letzteres freiwillig in molekularen Sauerstoff und Co_2O_3 zerfällt.

Stuttgart, Ende Oktober 1922.

(Eingelaufen: 1. November 1922.)

75 JAHRE SIEMENS & HALSKE.

Am 12. Oktober 1922 konnte die Firma Siemens & Halske auf ihr 75 jähriges Bestehen zurückblicken. Schon im ersten Vierteljahrhundert hatte sie Weltruf erlangt, und in den beiden folgenden Vierteljahrhunderten ist es ihr gelungen, diesen Ruf immer mehr zu festigen. War auch die junge Firma, die am 12. Oktober 1847 in einem Hinterhause der Schöneberger Straße in Berlin ihre Werkstatt eröffnete, gegründet worden, um ein Sondergebiet der Elektrotechnik zu pflegen, nämlich den Bau von Telegrapheneinrichtungen, so hat sie sich doch je länger, desto weniger auf dies Sondergebiet beschränkt, sondern ihre Tätigkeit auf die ganze Elektrotechnik ausgedehnt.

Wer eine ausführliche Geschichte des Hauses Siemens & Halske schreiben wollte, müßte gleichzeitig eine Geschichte der Elektrotechnik geben. Das gilt im wesentlichen auch von der Elektrochemie. Schon bevor der Mitbegründer und geistige Leiter der Firma, Werner Siemens, sich dem elektrischen Telegraphen zuwandte, hatte er sich zu Beginn der vierziger Jahre mit elektrochemischen Aufgaben beschäftigt und mit seinen Verfahren zum elektrolytischen Niederschlagen von Gold, Silber und Nickel recht beachtenswerte Erfolge erzielt. Nach seinem endgültigen Eintritt in die Firma stellten die Entwickelung der Telegraphentechnik, der Bau von Überland-Telegraphenleitungen und Unterseekabeln und die Aufgabe, die telegraphischen Einrichtungen für besondere Zwecke, wie den Sicherheitsdienst der Eisenbahnen oder das Feuer- und Polizeimeldewesen, verwendbar zu machen, so große Anforderungen an den Leiter der Firma, daß die elektrochemischen Arbeiten zunächst nicht weiter fortgesetzt wurden.

Kaum hatte jedoch Werner Siemens' große Erfindung der dynamoelektrischen Maschine die Möglichkeit gegeben, Ströme von beliebiger Stärke zu erzeugen, da wurde auch ihre Verwendung für elektrochemische Zwecke in Betracht gezogen, und von dieser Zeit an ist die Elektrochemie, die Ausnutzung des elektrischen Stromes zu chemischen Zwecken, immer ein besonders gepflegter Zweig des Unternehmens geblieben. Das erklärt sich nicht nur aus W. Siemens' persönlicher Neigung auch zur Chemie und seiner Erkenntnis von der großen Bedeutung dieses Zweiges der Technik, sondern auch daraus, daß durch den Starkstrom und die bei ihm auftretenden Erscheinungen die Aufmerksamkeit immer wieder auf chemische Vorgänge gelenkt wurde, wie z. B. beim elektrischen Lichtbogen und den Entladungserscheinungen hochgespannter Ströme. Zuweilen schien es auch geboten, die Wirkung bestimmter Erscheinungen, z. B. der Stromwärme oder elektrischer Strahlungen, auf chemische Vorgänge zu untersuchen.

Aus dem Laboratorium für Elektrochemie und Chemie, das bei der Firma eingerichtet wurde und das von W. v. Siemens selber zahlreiche Anregungen erhielt, wurde später die elektrochemische Abteilung, der außer eigenen Forschungsarbeiten und dem Nachprüfen von aussichtsreich erscheinenden Vorschlägen anderer auch die Verwertung brauchbarer Verfahren obliegt. Neben den Arbeiten zur Klärung rein technischer Fragen ist aus dem Laboratorium der elektrochemischen Abteilung auch eine Reihe von Arbeiten mehr wissenschaftlicher Natur hervorgegangen. Wenn auch nicht alle Arbeiten, die hier im Laufe der Zeit ausgeführt wurden, wirtschaftlich verwertbare Ergebnisse hatten und zuweilen Verfahren, die nach Laboratoriumsversuchen aussichtsreich erschienen, aufgegeben werden mußten, weil sich ihrer Einführung in die Praxis unüberwindliche Hindernisse entgegenstellten, so ist doch die geleistete Arbeit nicht umsonst gewesen. Die gesammelten Erfahrungen und die Vertiefung der wissenschaftlichen Erkenntnis sind späteren Arbeiten zugute gekommen. Nicht selten haben auch Verfahren, die nach gründlicher Durchprüfung als vorläufig nicht verwertbar zurückgestellt waren, unter veränderten Zeitverhältnissen und bei veränderter wirtschaftlicher Lage von neuem Bedeutung erlangt.

Von den zahlreichen Aufgaben, mit denen die elektrochemische Abteilung im Laufe der Zeit beschäftigt war, seien hier nur einige erwähnt, die entweder eine besondere wirtschaftliche Bedeutung haben oder die zu ihrer Zeit allgemeinere Aufmerksamkeit erregten. Unter ihnen nehmen solche, die zu ihrer Lösung die Elektrolyse wässeriger Lösungen verwenden, einen besonders großen Raum ein. Eine der ersten Aufgaben, die Werner Siemens dem unter seiner ausschließlichen Leitung stehenden elektrochemischen Laboratorium stellte, war die, aus Rohkupfer, das bis zu mehreren Prozent der üblichen Verunreinigungen enthielt, chemisch reines Kupfer elektrolytisch herzustellen und gleichzeitig die Beimengungen des Rohkupfers in Form von hüttenmännisch leicht verarbeitbarem Anodenschlamm zu gewinnen. Das Siemenssche Raffinationsbad wurde im Laufe der achtziger Jahre in die Praxis eingeführt, z. B. beim Hüttenwerk Oker, und hat in neuer, verbesserter Form auch noch während des Weltkrieges wertvolle Dienste geleistet. Neuerdings wird daran gearbeitet, das Verfahren durch Verwendung einer anderen Kupfersalzlösung als Kupfervitriol wirtschaftlicher zu gestalten. Ein Verfahren zur Herstellung von Elektrolyteisen aus Siemens-Martineisen ist bis zur technischen Brauchbarkeit entwickelt, wird jedoch nicht technisch verwertet, weil die Zeitverhältnisse andere geworden sind. Erfolgreicher waren die Arbeiten auf dem Gebiet der elektrolytischen Edelmetallraffination, für die zahlreiche Scheideanlagen geliefert werden.

Mit großem Eifer hat man bei Siemens & Halske lange Zeit daran gearbeitet, Metalle durch Laugen aus den Erzen zu lösen und auf elektrolytischem Wege aus der Lauge zu gewinnen. Auch wenn es gelang, Verfahren bis zur technischen Verwertbarkeit durchzubilden, wie das von Werner Siemens angegebene, auf der Verwendung von Eisenoxydsulfat als Lösungsmittel beruhende Verfahren zur Gewinnung von Kupfer oder ein anderes zur elektrolytischen Gewinnung von Zink aus den Erzen, so sind sie doch, teils aus wirtschaftlichen Gründen, teils wegen der Abneigung der Hüttenleute gegen Laugungsprozesse im Großen, nicht in erheblichem Maß in den hüttenmännischen Betrieb übergegangen. Größere Bedeutung hat dagegen das Siemenssche Goldcyanidverfahren erlangt, bei dem durch verdünnte Cyankalilösungen Gold aus den beim Pochbetrieb abfallenden Sanden und Schlämmen gewonnen wird. Versuche, Gold aus dem Meerwasser zu gewinnen, sind wieder eingestellt worden. Der Goldgehalt

des Meerwassers ist, wenn überhaupt vorhanden, so gering, daß bei den überaus starken Verdünnungen ein Ansprechen auch empfindlicher Reaktionen nicht zu erwarten ist. Um die Jahrhundertwende unternommene Versuche, metallisches Antimon aus Lösungen von Natrium- bzw. Calciumsulfantimoniat elektrolytisch zu gewinnen — Versuche, die recht aussichtsreich waren —, wurden wegen zeitweise großer Entwertung des Antimons aufgegeben. Unter veränderten Marktverhältnissen wird heute jedoch auf neuer Grundlage an der Aufgabe gearbeitet. In neuerer Zeit ist es auch gelungen, ein Verfahren auszuarbeiten, chemisch reines, festes Kathodenzink aus den Erzen zu gewinnen. Nachdem einmal die Vorbedingungen dafür, ein von allen metallischen Verunreinigungen freier Elektrolyt und eine gegen Säuren und Chlor widerstandsfähige und feste Anode, erkannt waren, wurde sowohl die Frage der Reinigung der Lauge als auch die der Herstellung der Anoden gelöst. Das Verfahren hat sich in Probebetrieben auf dem schlesischen Zinkwerk in Lipine sowie in einem solchen in London bewährt und eine durchaus befriedigende Ausbeute an Reinzink geliefert.

Dem Zuge der Zeit folgend sind in den neunziger Jahren auch Verfahren geprüft worden, Zuckersäfte auf elektrolytischem Wege zu reinigen. Dauernde Bedeutung haben diese Verfahren jedoch nicht erlangt.

Zeitweise ist auch die elektrolytische Herstellung von Wasserstoff und Sauerstoff bearbeitet worden. Nach der Gründung der Siemens-Schuckertwerke G. m. b. H., in der seit dem Jahre 1903 die Starkstromabteilungen von Siemens & Halse und der E. A. G. vorm. Schuckert in Nürnberg vereinigt sind, wurden die elektrolytischen Wasserzersetzungsapparate und ihr Vertrieb der Schuckertgesellschaft überlassen, die im Austausch dafür ihre Chlorelektrolyseure zur Herstellung von Bleichlaugen abgab. Mit der Chloralkali-Elektrolyse hat sich die elektrochemische Abteilung bereits seit der Mitte der neunziger Jahre beschäftigt. Dabei handelte es sich einmal um die Herstellung von Bleichlaugen, da sich das bei der Elektrolyse einer Kochsalzlösung an der Kathode gebildete Ätznatron und das an der Anode entstehende Chlor zu Natriumhypochlorit vereinigen, andererseits um die getrennte Gewinnung von Ätznatronlösungen und Chlorgas für die Zwecke der chemischen Großindustrie. Bleichelektrolyseure werden gegenwärtig nach drei verschiedenen Systemen gebaut und vertrieben, die sich durch die Art der Elektroden (Platin-Platin, Platin-Kohle, Kohle-Kohle) unterscheiden. Die Arbeiten zur industriellen Alkali- und Chlorherstellung führten zum Ausbau des Siemens-Billiter-Verfahrens, das in steigendem Maß Eingang in die chemische Großindustrie gefunden und wegen seiner Überlegenheit vielfach ältere Arbeitsweisen verdrängt hat.

Wie bei den elektrolytischen Verfahren der elektrische Gleichstrom, so wurde bei der Herstellung von Ozon der Wechselstrom chemischen Zwecken dienstbar gemacht. Schon im Jahre 1857 hatte Werner Siemens gezeigt, daß man in der nach ihm benannten Ozonröhre mit elektrischer Hochspannung Ozon erzeugen könne. Als die Wechselstromtechnik hinreichend weit vorgeschritten war, nahm W. Siemens im Jahre 1889 auch die industrielle Herstellung des Ozons in technischen Apparaten in das Arbeitsprogramm seines elektrochemischen Laboratoriums auf. Die Aufgabe, auf der Grundlage der Siemensschen Ozonröhre leistungsfähige technische Ozonapparate herzustellen, konnte erfolgreich gelöst werden. Neben den mit Luft und geringer Ozonkonzentration arbeitenden Apparaten entstanden auch solche für den Betrieb mit Sauerstoff und einer entsprechend stärkeren Ozonkonzentration, sowie für einzelne Zwecke besondere Ausführungen. Die Laboratoriumsapparate für wissenschaftliche Zwecke sind in Instituten des Inlandes und Auslandes weit verbreitet. Versuche, das Ozon in die chemische Technik einzuführen, sind vielfach gemacht worden und haben auch, z. B. bei der Gewinnung von Stärkederivaten, gute Erfolge gehabt. Trotzdem ist es bisher noch nicht gelungen, das Ozon als Oxydationsmittel in größerem Maßstab in die chemische Technik einzuführen. Größere wirtschaftliche Bedeutung erlangt hat das Ozon für die Wassersterilisation, für Lüftungszwecke, für die Desodorisierung und Sterilisation von Fleisch- und Fischwaren, für das Altern von Weinen und Spirituosen usw. Wie der Wasserreinigung durch Ozon wandte die elektrochemische Abteilung auch der elektroosmotischen Wasserreinigung ihre Aufmerksamkeit zu, was zu einem Zusammenarbeiten mit der Elektroosmose A.-G. (Graf Schwerin-Gesellschaft) führte. Während diese Gesellschaft den Vertrieb der elektroosmotischen Apparate hat, hat die Siemens & Halske A.-G. den Bau übernommen.

Eine Aufgabe, die Werner v. Siemens im letzten Teile seines Lebens eingehend beschäftigte, die Bindung des Luftstickstoffes auf elektrischem Wege und seine Überführung in Salpetersäure oder Ammoniak, ist zu seinen Lebzeiten und auch in den späteren Jahren noch von der elektrochemischen Abteilung nach den verschiedensten Seiten hin durchgearbeitet worden. Während die Versuche, Salpetersäure aus der Luft mittels des elektrischen Lichtbogens herzustellen, zum Bau eines Ofens geführt haben, der sowohl für Großanlagen als auch für Kleinsalpeteranlagen verwendbar ist, sind andere Arbeiten der Abteilung der Ausgangspunkt für die Entstehung der Kalkstickstoffindustrie geworden, die heute von der größten wirtschaftlichen Bedeutung ist.

Mit regem Eifer hat sich die elektrochemische Abteilung der Elektrothermie angenommen. Für die Herstellung von Calciumcarbid entstand der Siemens-Ofen, ein offener und für Abstichbetrieb eingerichteter Ofen, der in neuerer Zeit dahin verbessert ist, daß es möglich ist, ihn als gedeckten Ofen mit möglichst staubfreiem Gang und besserem thermischen Wirkungsgrad zu betreiben. Für die Elektrostahl-Herstellung hat der Kjellinsche Induktionsofen seine gegenwärtige, für die Einführung in den Großbetrieb wesentliche Form durch konstruktive Arbeiten der elektrochemischen Abteilung erhalten. Nachdem dann der Induktionsofen Röchling-Rodenhauser bekannt geworden war, kam es zur Gründung der „Gesta", Gesellschaft für Elektrostahlanlagen, die im engen Zusammenarbeiten mit der elektrochemischen Abteilung die Herstellung weiterer Elektrostahlöfen eigener und fremder Bauart in ihr Arbeitsgebiet aufgenommen hat. Neuerdings bildet die Abteilung neue Öfen mit Silitstabheizung zum Schmelzen von Metallen, wie Kupfer, Messing, Aluminium, Bronze Blei usw. aus. Bei diesen Öfen sind die aus hüttenmännischen Kreisen gestellten Anforderungen bezüglich weitgehender Temperaturregelung, Schmelzen in neutraler Atmosphäre, Herstellen von Legierungen usw. im weitesten Umfang erfüllt.

Hochgespannte Erwartungen, die sich an die sog. Elektrokultur, das Bestrahlen des Bodens mit elektrischer Hochspannung zu dem Zwecke, das Pflanzenwachstum zu fördern, geknüpft hatten, mußten aufgegeben werden, nachdem die elektrochemische Abteilung den Nachweis erbracht hatte, daß weder Hochspannungs-Gleichstrom noch -Wechselstrom die erwarteten Wirkungen hervorriefen. Auch die Versuche, Wasser durch elektrisch erzeugte ultraviolette Strahlen zu sterilisieren oder Schwefelsäure unter Umgehung des Bleikammer- und Kontaktverfahrens durch ultraviolette Strahlen zu gewinnen, haben keine wirtschaftlich verwertbaren Ergebnisse gehabt. Bemerkenswert ist jedoch, daß aus der elektrochemischen Abteilung häufig in Ergänzung oder als Ersatz bearbeiteter rein elektrolytischer Verfahren auch selbständige und wirtschaftlich wertvolle Verfahren rein chemischer Natur hervorgegangen sind.

Überblickt man das Arbeitsgebiet der elektrochemischen Abteilung, das hier nur in einigen Hauptzügen angedeutet werden konnte, so muß man feststellen, daß

sie sich von jeder Einseitigkeit ferngehalten hat. Wie die Gesamtfirma, im Geiste Werner v. Siemens' arbeitend, jede Aufgabe wissenschaftlich zu durchdringen suchte und sich mit einer gefundenen Lösung nicht eher zufrieden gab, bis sie technisch vollendet durchgebildet war, wie sie keine Mühe und Arbeit scheute, das Ziel, das sie sich gesteckt hatte, auch zu erreichen, so hat auch die elektrochemische Abteilung jede Aufgabe, vor der sie stand, in streng wissenschaftlicher Arbeit zu lösen versucht und sich bemüht, das theoretisch als richtig Erkannte in die für die Praxis am meisten geeignete Form zu bringen. Erst wenn es nach dem jeweiligen Stande der Wissenschaft und der praktischen Erfahrungen unmöglich erschien, eine praktisch brauchbare Lösung zu finden, wurden die Arbeiten eingestellt. Daß dieses planmäßige, beharrliche Arbeiten Erfolg gehabt hat, das beweisen die mannigfachen Verfahren der Elektrochemie, die mit dem Namen Siemens verbunden sind. F. A. Buchholtz-Charlottenburg.

BÜCHERSCHAU.

Zweiter Bericht der Deutschen Atomgewichtskommission. 85 S. Verlag Chemie.

Als Sonderdruck des (in Zukunft alljährlich im Januar) in den Berichten der DChemGes. erscheinenden Berichts der Deutschen Atomgewichtskommission liegt eine ausführliche und kritische Besprechung aller in der Zeit von 1916 bis 1920 veröffentlichten Abhandlungen über Atomgewichte vor. Der Vorsitz der Kommission ist von Herrn W. Ostwald, der seinerzeit das deutsche Mitglied der internationalen Vorkriegskommission gewesen war, an Herrn O. Hönigschmid übergegangen.

Die Neuerungen, die sämtlich schon in der Tabelle 1921 mitgeteilt und jetzt nur näher begründet werden, sind folgende:

Ar 39,9 (39,88); B 10,90 (11,0); Ba 137,4 (137,37); Bi 209,0 (208,0); C 12,00 (12,005); Cd 112,4 (112,40); Cs 132,8 (132,81); F 19,00 (19,0); N 14,008 (14,01); Pb 207,2 (207,20); Rb 85,5 (85,45); S 32,07 (32,06); Sc 45,10 (44,1); Sr 87,6 (87,63); Th 232,1 (232,4), Tu 169,4 (168,5).

Viele dieser Änderungen sind Reduktionen der Genauigkeit auf die Zuverlässigkeit der Basiswerte, besonders Silber (107,88 $\pm$ 0,01), wenngleich einzelne von ihr abhängigen Atomgewichte genauer bestimmt wurden. Neu bestimmt wurden in jenem Zeitraum: H 1,0077; He 4,00; Ne 20,15 (?); Ar 39,91 (?); C 12,000; Si 28,111 (vorläufig); Su 118,703, 118,70; F 19,04, 19,002, 19,005; Br 79,92; J 126,915; Te 127,5, 127,6; Zn 65,388; Cd 112,4; B 10,900; Al 26,96 (vorläufig); Sc 45,099; Y 89,33; Nd 144,26; Sm 150,44, 150,43; Dy 164,228 (?), 162,52; Tu 169,4; Zr 91,76 (vorläufig); Th 232,1; Nb 93,13 (vorläufig); Bi 209,0; U 232,159. Sehr anregend ist der Vergleich der zwangsweise isolierten deutschen mit der sogenannten internationalen Tabelle sowie den freiwillig separatistischen Kommissionen der Schweiz und Spaniens; die schweizer und die deutsche Tabelle sind die konservativsten. So bedauerlich diese Zersplitterung ist, die nach den Zeiten national verschiedener Maße und Gewichte zurückweist, so zeigt sie doch aller Welt, daß die jetzige „internationale Wissenschaft" ohne Deutschland auch intra muros an Vertrauen verloren hat. Und der ausgezeichnet klare, sachlich-kritische Bericht der deutschen Kommission bildet für sich ein kleines Kulturdokument deutschen Geistes. M. E. Lembert.

HOCHSCHUL- UND PERSONALNACHRICHTEN U. A.

Berlin (Physikalisch-Technische Reichsanstalt). Dr. Noddack wurde zum Regierungsrat ernannt. — (Techn. Hochschule.) Dr. R. Rieke wurde zum a. o. Professor ernannt. — Dr. P. Sauerwald, Breslau, habilitierte sich für theoretische Metallhüttenkunde. — (Universität.) Prof. Dr. M. Bodenstein wurde als Nachfolger des Geh. Reg.-Rates Prof. Nernst auf den Lehrstuhl der physikalischen Chemie berufen. — Fräulein Prof. Dr. L. Meitner hat sich mit einer Vorlesung über die „Bedeutung der Radioaktivität für kosmische Prozesse" habilitiert. — Prof. Dr. W. Trendelenburg, Tübingen, wurde als Nachfolger des in den Ruhestand tretenden Geh. Obermedizinalrates Prof. Dr. M. Rubner berufen. — Geheimrat Prof. Dr. F. Foerster, Dresden, hat den Ruf als Nachfolger des Geh. Rat Prof. Dr. Nernst abgelehnt. — Geh. Rat Prof. Dr. W. Nernst, jetzt Präsident der Phys.-techn. Reichsanstalt, wurde zum Honorarprofessor ernannt.

Braunschweig (Techn. Hochschule). Dr. F. Krauß wurde als Privatdozent für anorganische Chemie zugelassen. — Dr. A. Eilert hat sich als Privatdozent für Chemie habilitiert.

Breslau (Techn. Hochschule). Geh. Bergrat Prof. B. Osann, Clausthal, wurde die Würde eines Dr.-Ing. h. c. verliehen. — Dr. Fr. Strauß, Berlin, wurde zum o. Professor der Chemie ernannt.

Danzig (Techn. Hochschule). Dr. F. A. Henglein hat sich im vergangenen Semester für physikalische und allgemeine Chemie habilitiert. — Dr. K. Jellinek wurde zum planmäßigen a. o. Professor für analytische Chemie ernannt.

Frankfurt (Universität). Dr. Helferich wurde zum o. Professor der Chemie in der Naturwissenschaftlichen Fakultät und zum Vorsteher der organischen Abteilung am Chemischen Institut ernannt. — Geh. Reg.-Rat Professor Dr. R. Willstätter, München, wurde zum Doktor h. c. der Naturwissenschaften ernannt.

Graz (Techn. Hochschule). Privatdozent Dr. A. Zinke wurde zum a. o. Prof. für chem. Technologie org. Stoffe und für Analytische Chemie ernannt.

Greifswald (Universität). Dr. J. Eggert, Berlin, hat einen Ruf auf den Lehrstuhl für physikalische Chemie als Nachfolger von Prof. A. Sieverts erhalten und abgelehnt.

Hamburg. Prof. Dr. Lassar-Cohn, der bekannte Königsberger Chemiker, ist gestorben. — (Universität.) A. o. Prof. Dr. O. Stern wurde zum o. Prof. für theoretische Physik ernannt.

Hannover (Techn. Hochschule). A. o. Prof. Dr. G. Keppeler wurde zum o. Professor ernannt.

Heidelberg (Josefine- und Eduard von Portheim-Stiftung für Wissenschaft und Kunst). Prof. Dr. K. Pfeiffer, Techn. Hochschule Karlsruhe, wurde zum Direktor ernannt und hat die Leitung des Chemischen Forschungsinstituts übernommen.

Jena (Universität). Dr. G. F. Hüttig hat die Berufung nach Leipzig abgelehnt und den Ruf als planmäßiger Extraordinarius für anorganische und physikalische Chemie angenommen.

Karlsruhe (Bad.). Staatspräsident Dr. Hummel ist aus dem Staatsdienst ausgeschieden und in die Direktion der Badischen Anilin- und Sodafabrik eingetreten.



Kassel. Der bekannte Historiker der Pharmazie Dr. h. c. H. Schelenz ist gestorben.

Leeds (Universität). Prof. Dr. A. F. Hollemann, Amsterdam, wurde der Doktor of Science h c. verliehen.

München (Universität). A. o. Prof. Dr. O. Hönigschmid wurde zum etatmäßigen o. Professor ernannt.

Petersburg (Universität). Prof. L. Tschugaeff ist gestorben.

Rom. Ernesto Stassano, der Erfinder des nach ihm benannten Elektrostahlofens ist gestorben.

Stockholm. Die Nobelpreise für Physik für 1921 und 1922 erhielt Prof. Dr. A. Einstein und den für 1922 Prof. N. Bohr, diejenigen für Chemie Fr. Loddy und F. W. Aston.

Stuttgart (Techn. Hochschule). Dr. Erlwein von der Firma Siemens & Halske wurde aus Anlaß des 75jährigen Bestehens dieser Firma zum Dr.-Ing. h. c. ernannt.

Wien (Techn. Hochschule). Privatdoz. Dr. H. Suida wurde zum o. Prof für chem. Technologie organischer Stoffe ernannt. — (Universität.) Prof. Dr. K. Freudenberg, Karlsruhe, hat den Ruf als Professor der Chemie abgelehnt.

VORLESUNGSVERZEICHNIS.

Jena (Universität). A. Gutbier: Technische Chemie I (Anorg. chem. Großindustrie) 3stündig, Chemie der Verbindungen höherer Ordnung (Wernersche Koordinationslehre) 1stündig. G. Hüttig: Analytische Chemie II 2stündig. Physikalische Chemie II (Elektrochemie, einschließl. der wichtigsten physikochemischen Grundvorstellungen) 2stündig.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Erster Vorsitzender: Geheimrat Prof. Dr. Bernthsen, Heidelberg, Kronprinzenstr. 12.
Zweiter Vorsitzender: Geheimrat Prof. Dr. Dr.-Ing. h. c. F. Foerster, Dresden-A., Hohestraße 46.
Schatzmeister: Direktor Dr. Max Buchner, Hannover-Kleefeld, Schellingstraße 1.
Geschäftsführer: Privatdozent Dr. Fr. Hein, Leipzig, Talstraße 7, II.

Herr Geh. Hofrat Prof. Dr. August Horstmann, Heidelberg, Ehrenmitglied der Bunsen-Gesellschaft, feierte am 20. November 1922 in aller Stille seinen 80. Geburtstag, bei welcher Gelegenheit ihm seitens des Vorstandes im Namen der Gesellschaft eine Glückwunschadresse überreicht wurde. Der erste Vorsitzende, Herr Geheimrat Bernthsen, der persönlich den Jubilar begrüßte, wies dabei erneut auf die großen Verdienste hin, die derselbe sich unter anderem um die thermodynamische Begründung des Gesetzes der chemischen Massenwirkung, seine Anwendung auf die Dissoziation fester Verbindungen und durch den Nachweis der Bedeutung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie für chemische Vorgänge erworben hat.

Gemäß § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen usw., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 31. Dezember einschließlich) zu erheben.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Nr. 1852. Schuster, Dr. C., Berlin-Dahlem, Geßlerstraße 14; durch Freundlich.
„ 1853. Eisen- und Stahlwerk Hoesch, A.-G. Dortmund; durch Hein.
„ 1854. Witzmann, Dr.-Ing., Dessau, Blumenthalstraße 31; durch Hempelmann.
„ 1855. Aretz, Dr., Assistent am Phys. Institut der Universität Münster i. W., Schloßplatz 1; durch Foerster.
„ 1856. Krause, Dr. Otto, Eschborn a. Taunus; durch Kerschbaum, Technisches Laboratorium der „Metallbank“ Frankfurt a. M.
„ 1857. Küster, K. H., Frankfurt a. M., Klettenbergstraße 31, I; durch Hein.
„ 1858. Moser, Prof. Dr. Alexander, Technische Hochschule Moskau; durch Askenasy.
„ 1859. Isgarischeff, Dr. N., Moskau, Pokrowka, Lialin pereulok. Nr. 17; durch Askenasy.
„ 1860. Arsenik-Werke, G. m. b. H. Reichenstein, Schlesien; durch Hein.
„ 1861. Elßner, Dr. Rich., Dessau, Goethestr. 17; durch Hein.
„ 1862. Born, Dr. Fritz, Berlin-Charlottenburg 4, Seesenheimerstr. 11; durch Zisch.
„ 1863. Forschungsinstitut und Probieramt für „Edelmetalle“ (Prof. Dr. Vogel), Schwäbisch Gmünd; durch Askenasy.
Nr. 1864. Rius, Prof. Dr. A., Zaragoza, Escula Industrial y De Artes y Officios; durch Hein.
„ 1865. Universität von Zaragoza; durch Hein.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 1904. Buchholz, Dr. Helmuth, Hannover-Herrenhausen, Böttcherstr. 10.
„ 1905. Werner, Dr. phil. Otto, Assistent a. Phys. Inst. d. Bergakademie Clausthal i. H., Bartelstr. 546.
„ 1906. Isenburg, Dr. A., Hagen i. Westf., Eppenhauserstr. 153.
„ 1907. Konrad, Dr. E., Freiburg i. B., Rosenau 6.
„ 1908. Philips Glühlampenfabrik A.-G., Endhoven, Holland.
„ 1909. Kindt, cand. chem. Bruno, Greifswald, Mühlenstraße 30.

Adressenänderungen.

Nr. 1692. Bayerische Stickstoffwerke, jetzt Berlin NW 7, Schadowstr. 4–5.
„ 1506. Vogel, Dr. R., jetzt Schwäbisch Gmünd, Forschungs-Institut.
„ 1787. Krings, Walter, cand. chem., jetzt Göttingen, Walkemühlenweg 15, II.
„ 1794. Jenssen, Dr. W., Dr.-Ing., jetzt Eggersdorf-Berlin, Bahnhofstr. 15, Villa „Solfeng“.
„ 1633. Hüttig, a. o. Prof., Dr.-Ing., jetzt a. d. Universität Jena, Jena, Weinbergstr. 15.
„ 1890. Pollak, Dr. Friedrich, Assistent am I. Chem. Lab. der Universität Wien I, Falkestr. 11

Für die Schriftleitung verantwortlich: Prof. Dr. Paul Askenasy, Karlsruhe (Baden). — Druck von Oscar Brandstetter, Leipzig.
Verlag „Chemie“, Leipzig, Nürnberger Straße 48.



Generalregister zu Band 1 bis 10 der Z. f. Elektroch.

Das Generalregister liegt nunmehr vollständig vor und umfaßt Namen-, Sach- und Patentnummern-Verzeichnis. Es kann **zum Preise von 30 Mk. für Mitglieder** durch die Geschäftsstelle der Deutschen Bunsen-Gesellschaft, Leipzig, Talstraße 7, bezogen werden.

Nichtmitglieder der Gesellschaft können das Register auf buchhändlerischem Wege **zum Preise von 50 Mk. beziehen.**

Abhandlungen der Deutschen Bunsen-Gesellschaft. Erschienen sind bisher:

Nr. 1. H. Landolt: **Ueber die Erhaltung der Masse bei chemischen Umsetzungen.** Preis 4,40 Mk., für Mitglieder der Deutschen Bunsen-Gesellschaft 2,20 Mk.

Nr. 2. F. Foerster: **Beiträge zur Kenntnis des elektrochemischen Verhaltens des Eisens.** Preis 8,10 Mk., für Mitglieder der Deutschen Bunsen-Gesellschaft 4,05 Mk.

Nr. 3. M. Le Blanc: **Die elektromotorischen Kräfte der Polarisation und ihre Messung mit Hilfe des Oszillographen.** Preis 7,50 Mk., für Mitglieder der Deutschen Bunsen-Gesellschaft 3,75 Mk.

Nr. 4. R. Leiser: **Elektrische Doppelbrechung der Kohlenstoffverbindungen.** Mit 15 Abbildungen. Preis 7 Mk., für Mitglieder der Deutschen Bunsen-Gesellschaft 3,50 Mk.

Nr. 5. R. Abegg (†), Fr. Auerbach, R. Luther: **Messungen elektromotorischer Kräfte galvanischer Ketten mit wässerigen Elektrolyten.** Preis 20,80 Mk., für Mitglieder der Deutschen Bunsen-Gesellschaft 10,40 Mk.

Nr. 6. Julius Meyer: **Zur Kenntnis des negativen Druckes in Flüssigkeiten.** Preis 5,20 Mk., für Mitglieder der Deutschen Bunsen-Gesellschaft 2,60 Mk.

Nr. 7. A. Eucken: **Die Theorie der Strahlung und der Quanten.** Verhandlungen auf einer von E. Solvay einberufenen Zusammenkunft (30. Oktober bis 3. November 1911). Mit einem Anhange über die Entwicklung der Quantentheorie vom Herbst 1911 bis zum Sommer 1913. Mit 24 Abbildungen. Preis 39 Mk., für Mitglieder der Deutschen Bunsen-Gesellschaft 19,50 Mk.

Nr. 8. Friedrich Auerbach: **Messungen elektromotorischer Kräfte galvanischer Ketten mit wässerigen Elektrolyten.** Erstes Ergänzungsheft. Preis 6 Mk., für Mitglieder der Deutschen Bunsen-Gesellschaft 3 Mk.

Nr 9. Hildegard Miething: **Tabellen zur Berechnung des gesamten und freien Wärmeinhalts fester Körper.** Preis 6,70 Mk., für Mitglieder der Deutschen Bunsen-Gesellschaft 3,35 Mk.

Zuzüglich Sortiments-Teuerungszuschlag.

Auszug aus der Arbeitsordnung der Schriftleitung siehe S. 3 des Umschlages in Heft 15/16 des Jahrganges 1921.

Alle die Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie betreffenden geschäftlichen Mitteilungen, einschließlich der Anmeldungen, sind an den stellvertretenden Geschäftsführer, Herrn Privatdozenten Dr. Franz Hein, Leipzig, Talstraße 7, zu richten. **Zahlungen sind über Postscheckkonto Nr. 6484 des Postscheckamtes Cöln, Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie, E. V., Berlin, oder für die Rechnung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft bei der Bergisch-Märkischen Bank in Elberfeld zu bewirken.**

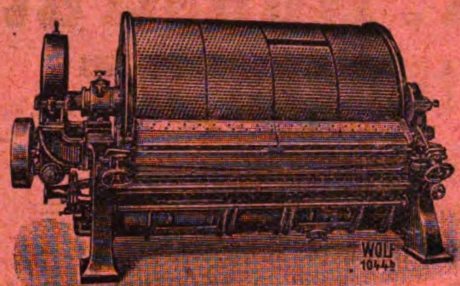
Erleichterung beim Bezuge von Zeitschriften.

Beim Bezuge verschiedener Zeitschriften wird den Mitgliedern der Deutschen Bunsen-Gesellschaft Ermäßigung gewährt. Auskunft erteilt die Geschäftsstelle, Leipzig, Talstraße 7.

Bei der Schriftleitung eingegangene Abhandlungen:

A. Günther-Schulze: Die Ermittlung der Selbstkomplexbildung in wässerigen Lösungen von Kupfersalzen mit Hilfe des Permutits (12. 12.). — E. Müller: Die elektrochemische Oxydation organischer Verbindungen (12. 12.). — S. Aschkenasi: Die Hydratation der Elektrolyte (6. 1.).

R. WOLF-Zellenfilter



D. R. P.
Saugtrockner für ununterbrochene Arbeitsweise.
Mechanische Absonderung fester Stoffe aus Flüssigkeiten aller Art. Hohe Mengenleistungen, geringer Kraftverbrauch, grosse Ersparnis an Arbeitslohn

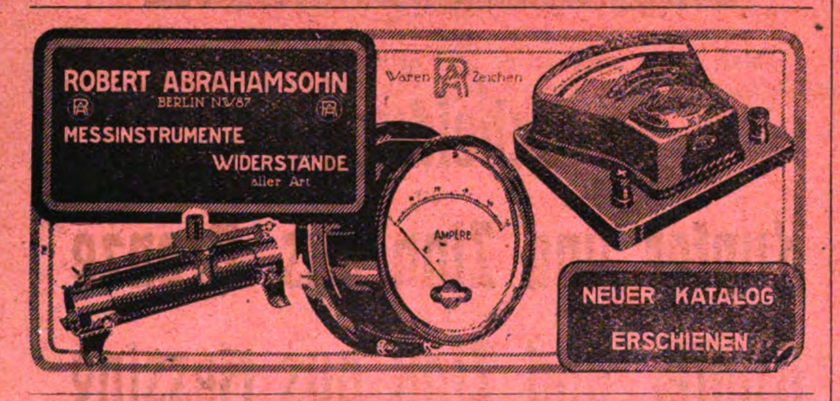
R. WOLF-Kreiselpumpen
für die chemische Industrie
zur Förderung ätzender Chemikalien, säurehaltiger, breiiger und schlammiger Flüssigkeiten.

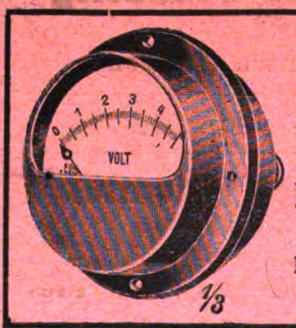
Heissdampf-Industrie-Lokomobilen, 15—800 P. S.
Wirtschaftlichste Gesamtwärmeausnutzung. Verwendung aller Arten von Brennstoffen.

R. WOLF AKTIENGESELLSCHAFT MAGDEBURG-BUCKAU

Platin-Elektroden

für den elektrochemischen Grossbetrieb.
Platinfolie in beliebiger Breite aus reinem Platin oder Platiniridiumlegierung.
Platindraht und Platingewebe.
Fabrikation sämtlicher Platin-Utensilien.
W. C. Heraeus, G. m. b. H., Hanau.





Dr. Th. Horn
Leipzig 24.
Elektr. Messinstrumente
für Spannung, Stromstärke, Leistung, Widerstand, Frequenz und Temperatur.

Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19.

Die elektrolytische Alkalichloridzerlegung mit festen Kathodenmetallen.

Herausgegeben von
Dr. **Jean Billiter,**
Privatdozent an der Universität Wien.
I. Teil.
Mit 189 Abbildungen. Preis 89,— Mk.
II. Teil: Beschreibung ausgeführter Anlagen usw.
Mit 52 Abbildungen. Preis 52,50 Mk.

Hypochlorite und elektrische Bleiche.
Theoretischer Teil.
Theorie der elektrochemischen Darstellung von Bleichlauge.
Von Chemiker Dr. **Emil Abel.**
Mit 10 Abbildungen und 10 Tabellen.
Preis 27,— Mk.

Hypochlorite und elektrische Bleiche.
Technisch-konstruktiver Teil.
Von Oberingenieur und Chefchemiker **Viktor Engelhardt.**
Mit 266 Abbildungen u. 64 Tabellen
Preis 68,— Mk.

Hypochlorite und elektrische Bleiche.
Physikalisch-angewandter Teil.
Von Ingenieur **W. Ebert** und Chemiker **J. Nussbaum.**
Mit 54 Abbildungen und 33 Tabellen.
Preis 102,— Mk.

Ueber die Oxydation des Stickstoffs im gekühlten Hochspannungsbogen bei Minderdruck.
Von Dr.-Ing. **Adolf König.**
Mit 8 Abbildungen. — Preis 17,— Mk.

Ueber die Oxydation des Stickstoffs in der Hochspannungsflamme.
Von Dr. **Johannes Brode.**
Mit 19 Abbildungen. — Preis 15,— Mk.

Auf obige Preise wird kein Zuschlag erhoben. Wo die Bücher zu den hier genannten Preisen nicht erhältlich sind, wende man sich an den Verlag.

Chem.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE UND ANGEWANDTE PHYSIKALISCHE CHEMIE.

Herausgegeben von der

Deutschen Bunsen-Gesellschaft.

Schriftleitung: Professor Dr. Paul Askenasy, Karlsruhe (Baden)

Verlag des **Verlag Chemie, G. m. b. H.,** Leipzig

Z. f. Elektroch. Bd. **28** — 1. September 1922 — Nr. 9 (17/18) (S. 363—394)

Von der **„Zeitschrift für Elektrochemie“** erscheint bis auf weiteres monatlich ein Doppelheft. **Mitglieder der „Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie“** erhalten die Zeitschrift nach Zahlung des Mitgliedsbeitrages kostenlos. — **Nichtmitglieder** können sie direkt vom Verlag für z. Zt. vierteljährlich 125 Mk. portofrei beziehen. Der Bezug beim Post-Zeitungsamt innerhalb Deutschlands kostet z. Zt. 3000 Mk. vierteljährlich, doch werden Postabonnenten in Deutschland gegen Einsendung der Postquittung und gegen Nachweis des eigenen Gebrauches im Inlande 2875 Mk. zurückvergütet. Für Nichtmitglieder in den Ländern, deren Valuta unter oder nicht wesentlich über der deutschen steht, gilt der deutsche Bezugspreis zuzüglich Porto.

Für nachstehende übervalutige Länder gelten bis auf weiteres folgende Preise (einschließlich Porto): **Amerika** 4 $, **Belgien - Frankreich - Luxemburg - Griechenland** 55 fr., **Dänemark** 20 Kr., **Holland** 11 Gulden, **England** 20 sh., **Finnland** 210 finn. Mark, **Japan** 4 $, **Italien** 95 Lire, **Norwegen** 28 Kr., **Schweden** 17 Kr., **Spanien** 30 Pes., **Schweiz** 21 fr., **Tschecho-Slowakei** 250 tschech. Kr.

Anzeigen 3.50 Mk. für 1 mm Höhe der 50 mm breiten Spalte. Anzeigenannahme ausschließlich beim Verlag Chemie, G. m. b. H., Leipzig, Nürnberger Straße 48, I (Fernsprecher 3821). Der Verlag muß sich das Recht vorbehalten, Anzeigen und Beilagen ohne Angabe von Gründen abzulehnen oder einzustellen. Alle **Zahlungen für den Verlag** sind an das Postscheckkonto: Leipzig 55018, oder an das Bankkonto: Allgemeine Deutsche Creditanstalt, Abteilung Buchhandel, Leipzig, Dolzstraße 1, zu richten.

Inhalt des siebzehnten und achtzehnten Heftes

Personen

Sachen

Personalien

Dieser Nr. unserer Zeitschrift liegt ein Prospekt des Verlages **Theodor Steinkopff, Dresden u. Leipzig,** bei, worauf wir unsere geschätzten Leser besonders aufmerksam machen.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Prof. Dr. Paul Askenasy, Karlsruhe (Baden); für den Anzeigenteil: Anton Burger, Leipzig
Druck von Oscar Brandstetter in Leipzig. Verlag Chemie, G. m. b. H., Leipzig, Nürnberger Straße 48

